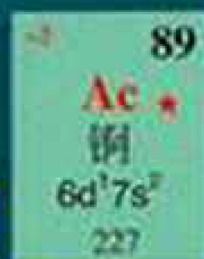
化学元素周期表漫谈



HUAXUE YUANSU ZHOUQIBIAO MANTAN

李绍山　王斌　王衍荷　编著



化学工业出版社

化学元素周期表漫谈

HUAXUE YUANSU ZHOUQIBIAO MANTAN

李绍山 王斌 王衍荷 编著



化学工业出版社

·北京·

本书包括两方面内容，一是化学元素周期表的产生、成长和趋向完善，二是化学元素周期表的丰富内涵。前者详细介绍了元素周期表各个发展时期的代表人物及其所制元素表的继承性和创造性、优点和不足，还指出了目前元素周期表存在的一些不规范现象。后者全面叙述了元素周期表多种区域划分的依据和各区域中元素的特点，阐明了周期表中元素的多种分类依据和各类元素的特点，细化了元素多种理化性质的周期性变化规律以及周期表在人们学习、工作和科学研究中的诸多指导作用等。

本书是广大高中生和大学理科生学好化学的很具实用价值的课外读物，也是中学化学教师案头难得的教学参考资料。

图书在版编目（CIP）数据

化学元素周期表漫谈/李绍山，王斌，王衍荷编著.
北京：化学工业出版社，2011.1
ISBN 978-7-122-09905-1

Ⅰ.化…　Ⅱ.①李…②王…③王…　Ⅲ.化学元素周期表-基本知识　Ⅳ.06-64

中国版本图书馆CIP数据核字（2010）第221593号

责任编辑：傅聪智　　装帧设计：王晓宇
责任校对：蒋　宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号　邮政编码100011）
印　　刷：北京云浩印刷有限责任公司
装　　订：三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm　1/16　印张12¼　彩插1　字数235千字
2011年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：29.00元

前言 FOREWORD

我们把化学元素按原子序数（核电荷数）递增顺序排列、元素性质呈周期性变化的规律，称为化学元素周期律；又把根据化学元素周期律，将现有已知元素组成的有周期性变化的体系，叫做化学元素周期系。按原子序数由小到大排列而成的化学元素周期表，就是对它们的真实反映和具体表现形式。而化学元素周期表的产生、成长和趋向完善，经历了一个多世纪、多代科学家接力赛般努力探索的过程。

可是在从前，人们一提到化学元素周期表，马上就联想到俄国化学家门捷列夫；甚至有些时候，人们干脆就把二者连在一起，称之为门捷列夫周期表。其实，在化学元素周期表的整个发展过程中，门捷列夫既不是元素周期表的创始人，也不是诸多制表人中的最优秀者，他只是制表次数最多者和享有的声望最高者。

对元素的顺序排列，最初是以道尔顿在 1803 年提出的原子量为依据的，许多化学家经过长年累月的反复研究，1829 年，德贝莱纳在他披砂拣金般找到的 4 个三元素组中，首先发现每组成员不但在原子量上很有规律，而且化学性质都是相似的。1826 年，尚古尔多通过自己精心制作的圆柱形螺旋图进一步发现："元素的不同性质"不仅"是原子量变化的结果"，而且"元素性质的变化，具有一定的周期性"。1864 年，迈耳在制作《六元素表》时又指出："元素性质是它的原子量的函数"。1869 年，门捷列夫制作元素表时，首次提出"化学元素周期律"的概念，即"按原子量递增顺序排列，元素性质呈周期性变化的规律"。其实这种提法，只是与迈耳等人的表达方式有别，而实质没有什么不同，而且后来还被证明是不正确的。尤其是到 1906 年，门捷列夫在单族式无框架元素表中，不仅所录 f 区元素仍跟 1871 年的周期表一样，还分散地混杂在ⅢB 族、ⅣB 族和ⅥB 族之中，比起汤姆生 1894 年就把镧系元素集中放在第 6 周期 s 区与 d 区之间排列，形成了明显而巨大的反差；而且把稀有气体族元素，既放在ⅠA 族的前面，又放在ⅦA 族的后面，这种不合适的安排方式，在诸多制表人中是绝无仅有的。在双族式有框架元素表中，把ⅠB 族的铜、银、金 3 元素，既放在Ⅰ族、又放在Ⅷ族，在当时的制表人中，也是独一无二的。至于分明知道碲和碘的原子量是前大后小，却硬要人为地把二者改成完全相同，这更是既令自己十分无奈、又使别人难以理解的非常之举。

门捷列夫之所以能在元素周期律的制表领域独领风骚，那是因为他 1871 年制作有框架式周期表时，在论文中预言了表中给出原子量的 4 种未知元素的性质，其中前 3 种稳定性元素，在 15 年内相继被发现，而且实际测量的性质全部

与他的预言相符合。因此，学术界连续为门捷列夫发出了一浪高过一浪的喝彩声，这种轰动效应和人们油然而生的崇拜心理，使门捷列夫的声望高涨得超过了所有的制表人。

可是，化学元素周期律和化学元素周期表到此才是它发展历程中比较稚嫩的前半程，而趋向成熟和更加光辉灿烂的一半还在后头。

化学元素周期表的发展进程，始终是与新元素的不断发现、新技术的不断采用和相关新理论的不断建立相关联的。1913 年，莫斯莱测定了一系列元素的特征 X 射线后指出，核电荷才是元素周期表中元素排列顺序的真正依据，而不是人们从前认为的原子量。从 1913 年至 1925 年，电子壳层结构和 4 个量子数的提出，直到不相容原理和洪德规则的出现，才完全揭开了原子结构的秘密，从而真正发现了元素周期律的本质——元素性质的周期性变化就是原子结构周期性变化的反映。因此，元素周期律的正确表达应该是："按原子序数递增顺序排列，元素性质呈周期性变化的规律"，它与当年门捷列夫的定义虽然只有一两字之差，却是两种截然不同的概念。伴随着对元素周期律本质的揭示，元素周期表被赋予了真正的灵魂，它的肌体也逐步健全和丰满起来。不仅正、副八族和镧、锕二系先后建立，而且多种形式的元素周期表也相继出现。

不过直到现在有些人对元素周期表的很多用处还知之甚少，只晓得化学元素周期表这种小巧玲珑的图表式工具，充分反映了物质世界的统一性和规律性。它蕴含着奇妙的"位构性"的内在联系：从某个元素在周期表中所处的具体位置——属于哪一个周期、哪一个族，由这个坐标点就可以推断出这个元素的原子结构——核外电子排布，尤其是价层电子构型，进而推断出它的主要理化性质。然而，元素周期表的用途远非只此一项，标有多种原子参数的现代周期表内涵是非常丰富的，它不仅体现出多种区域划分和元素分类，还体现着多种理化性质的周期性变化。它不仅对学生学好化学和化学教师教好化学有很大的帮助，对基本理论的研究也具有多方面的启迪和指导作用，推动着现代原子物理学、现代物质结构理论的建立和发展，尤其是促进了现代化学诸多分支的建立和发展，并对现代商品社会如何开发新能源和怎样寻找新材料都有很好的指导作用。

本书对于镧、锕二系成员的认定、ⅢB 族化学性质的递变、sd 区的设置以及同位素统计规则的作用，都有不同于前人的见解，而且，在评介各个时期多种类型的元素周期表时，也有不少言人所未言之处，但均无意别出心裁、标新立异，而是志在溯源正本、激浊扬清。

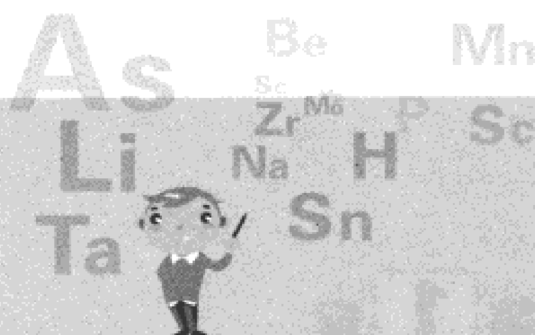
因编者的专业水平所限，本书的疏漏和不足之处在所难免，诚请热心的化学专家与广大读者不吝赐教。

编者

2010 年 8 月



目 录 CONTENTS



第一篇

化学元素周期表的产生、成长和趋向完善

化学元素周期表的产生和成长，与新元素的不断发现有直接关系，更与原子量概念的出现和逐渐精确有不解之缘。人们正是从一些元素的原子量中，首先发现了它们的某些数量关系，继之又发现了它们在性质方面的一些蛛丝马迹，这不仅直接导致了三元素组和多元素组的出现，而且，就是从尚古尔多的螺旋图到维尔纳的特长周期表，也是按照原子量大小排列化学元素的产物。

但是，按原子量递增排列元素这一方法，也对化学元素周期表的健康成长产生过长期的负作用，所以，困扰门捷列夫终生的“原子量颠倒问题”这片乌云，曾长期萦绕在化学元素周期表的上空。直到现代科学技术对原子结构的发现，才使化学元素周期表的上空呈现出一片艳阳天。对多种元素标识X射线的发现，使人们知道了核子结构中的质子数就是核电荷数与原子序数；中子、同位素和同量异位素的发现，彻底回答了原子量颠倒的问题；核外电子结构中的价层电子排布顺序的发现，则从根本上揭示了化学元素性质周期性变化的规律，并使元素周期表逐步走向完善。

第1章 Chapter 1

元素的原子量和化学元素周期表的产生

1.1 元素原子量的产生和逐渐精确

元素原子量的产生，是继自然科学中元素和原子新概念出现以后的事情。古代所说的元素和原子，都是一种关于宇宙本源的十分抽象的哲学概念。若没有近代对元素和原子的明确定义，原子量根本无从谈起。

1661年，英国科学家波义耳（R. Boyle，1627—1691）在大量化学实验的基础上，给元素下了一个自然科学范畴的明确定义："元素是一种基质。它们可以相互结合为化合物，当把它们从化合物中分离出来以后，便不能用化学的方法再分解为更简单的物质。"须知从远古到当时，几千年来一共才发现了金、银、铜、铁、锡、铅、汞、锌、铋、锑和碳、硫、砷13种元素，波义耳就能有这样的洞察力和真知灼见，不能不令人赞叹，尤其是得到了马列主义奠基人之一的恩格斯（F. Engels，1820—1895）的高度评价："是他最早把化学确立为科学。"

当然，这比起元素的现代概念来还差得很远，但那是260年以后的事。直至1923年，国际原子能会议才为元素下了一个完善的定义："化学元素是根据原子核中电荷的多寡，对原子进行分类的一种方法，把核电荷数相同的一类原子称为一种元素。"

近代原子概念的提出和原子量的出台，是在化学领域有关物质质量的几个重要定律问世之后的事情。这几个重要定律从不同角度确立了各种元素在参加化学反应中的质量关系。

1756年，俄国百科全书式的学者罗蒙诺索夫（М. В. ПОМОНОСВ，1711—1765）首先提出了质量守恒定律："参加化学反应之前的物质质量，完全等同于化学反应之后的物质质量。"对于这种理论，人们当时还不能理解，直到1774年，它又被法国最善于使用天平计量物质的大化学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier，1743—1794）多次实验证明，之后才得到大家的一致公认。

1791年，德国化学家李希特（J. B. Richter，1762—1819）通过对酸碱反应的研究提出当量定律：元素在进行化学反应时，彼此均以一定的质量比参与相互作用，所以当量也称化合量，单位无量纲。某元素的当量可以通过它的化合价除

以它的原子量获得。在当年的化学实验上，这是一种非常时兴的计量方法。不过，在建立了物质的摩尔质量[1]以后，现已不再使用。

1799年，法国化学家普劳斯特（J. L. Proust，1754—1826）提出定比定律："两种或两种以上元素在化合成某一种化合物时，它们的质量比是天然一定的，非人力所能增减；而且与其反应物的来源和制备方法无关。"

1802年，法国化学家费歇尔（E. G. Fischer，1754—1831）在进行长期定量分析的基础上，发现了任何纯净物质在相互化合时，都按相当的量成比例地进行这一规律，并制定了第一张酸碱化合的当量表。利用它可以求出参加化学反应的各种元素的质量。这个当量表影响很大，尤其是经过法国化学家贝托雷（C. L. Berthollet，1748—1822）《论化学静力学》一书的传播，甚至被英国大博学家道尔顿（J. Dalton，1766—1844）抄在了工作日志上。

1803年，道尔顿在深入研究以上定律的基础上，形成了自己的思想体系，在曼彻斯特举行的"文学哲学会"上，报告了他的近代原子论。概括起来，可归纳为以下三大要点。

（1）一切物质都由原子组成。原子是不可分割的物质粒子，它在化学反应中保持自己的性质不变。

（2）每种元素的原子都有自己确定的原子量。同一种元素的所有原子，在大小、形状和性质上完全相同；不同元素的原子，在大小、形状和性质上均不相同。每一种元素都以它的原子量为其基本特征。

（3）不同的元素，以其简单数目的原子相结合组成化合物；化合物的原子称为复杂原子，其质量为所含各种元素原子的质量总和。同一化合物的复杂原子，其形状、质量和性质完全相同。

虽然原子论古已有之，并非道尔顿首创，但是古代的原子论仅是一种用来探索宇宙本源的哲学理论，道尔顿的原子论却是用来揭示具体物质结构奥秘的自然科学理论，在世界化学史上具有划时代的意义。

道尔顿的原子论，将古代哲学中的原子概念嫁接到了自然科学中的化学中来，跟化学中具体的物质组成联系在一起，并赋予原子一定的重量特征。尤其是把元素概念和原子概念有机地结合在一起，使每一种元素都成为具有一定重量的同类原子；不同元素的原子相结合，可以化合成各种物质。这就使过去十分笼统的原子概念，有了比较明确的归属和定量依据，也为当时一些化学定律的统一解释提供了依据。因此，道尔顿的原子论很快就得到了多数业内人士的认可。这不

[1] 摩尔是1971年10月第14届国际计量大会决定增加的国际单位中的第7个基本单位——"物质的量"的单位，符号为mol。它起着统一微观基本单元——各种粒子的作用。摩尔代表一个系统的质量，共包括6.022×10^{23}个分子、原子或离子、电子等等。该系统中所包括的基本单元数，与0.02千克碳-12的原子数目相同。按此定义，物质的摩尔质量在数值上等于该物质的分子量或原子量。比如1摩尔氧原子的质量就是16克，1摩尔氧分子的质量就是32克。

仅促进了原子量测定工作以不同标准、多种方式普遍开展，也为整个化学科学的发展开创了生机勃勃的新局面。所以，恩格斯给予了高度评价："化学中的新时代，是随着原子论开始的"，并把道尔顿誉为"近代化学之父"。

1808年，道尔顿在《化学哲学新体系》一书中，又进一步阐明了他的原子论。而且，他继炼金术士比较复杂的元素符号（见图1-1A）之后，又以比较简化的黑白圈和圈内加不同点划的形式，绘制出"简单原子"与"复杂原子"的37种化学符号（见图1-1B），同时在图的下面按序号标明了它代表的元素及其原子量（见表1-1）。

元素的原子量概念是道尔顿第一个提出来的。他认为各种元素的原子，其形态和体积都微小得用肉眼看不见，质量的绝对值轻微得用最灵敏的天平也不能称量。于是他就把质量最小的氢原子的质量规定为1，再以氢做标准，一一给出其他元素的原子相对于氢原子是多少倍的相对质量。这种相对质量就是从当时一直沿用至今的原子量。

由于时代的原因和个人条件的限制，道尔顿的原子论和他在附图中给出的各种原子的原子量，无论从现在看还是从当时看，都存在一些缺点和错误，可归纳为以下三点。

(1) 他坚持从古代到中世纪的那种原子不可分割的陈旧观念，而且错误地认为：同一种元素的所有原子，在大小、质量和性质上完全相同；不同元素的原子，在大小、质量和性质上均不相同。不过，在当年的技术背景下，这又是很难避免的。只有到了电子和质子的发现，才知道原子是可分的；只有到了中子、同位素和放射性的发现，才知道同一种元素有多种不同质量的原子，而且那些同一放射性元素几种同位素的原子质量不同，它们的衰变类型和半衰期也有区别；只有到了同量异位素的发现，才知道不同元素的原子，也有彼此相同的原子量。

(2) 他没有提出比原子高一个物质层次的分子概念，把分子和原子混为一

图1-1A 古代炼金术士的元素符号

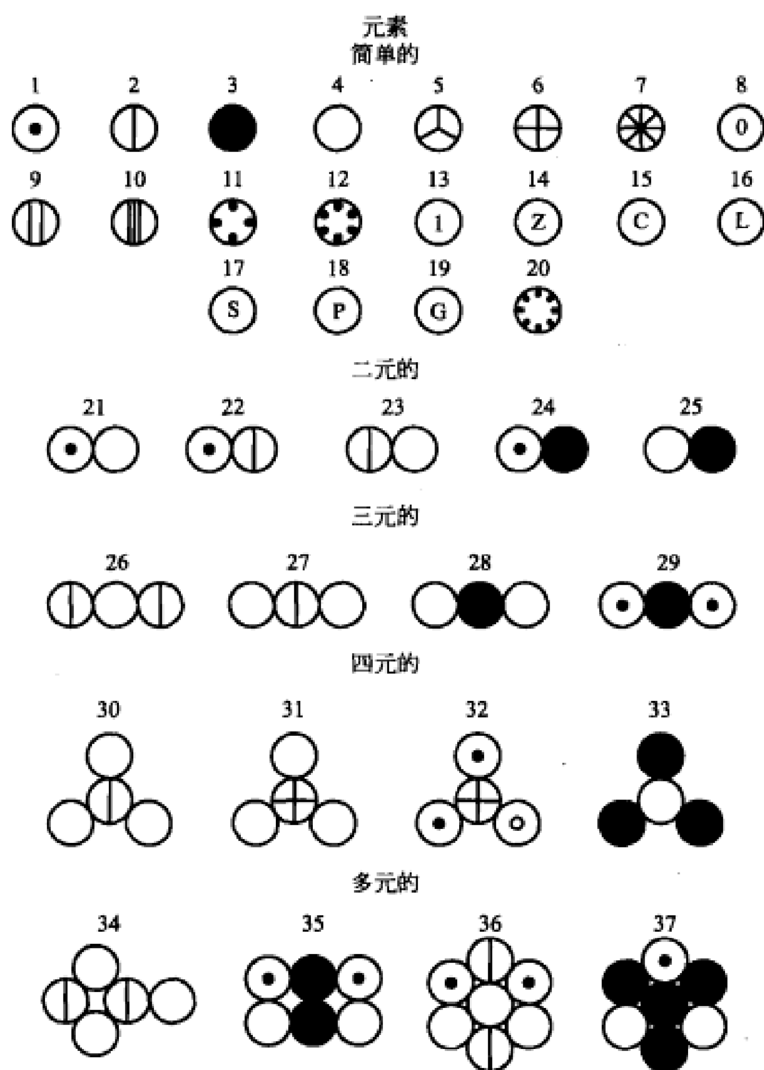


图 1-1B　道尔顿的原子符号

谈。他认为自己提出的 20 种“简单原子”，都是由一种元素的原子组成的单质。其实，其中既有单质又有化合物。同时，他对多种物质的组成带有主观臆造性，这表现在他的 17 种“复杂原子”中。比如，氨的分子式实际上为 NH_3，他却认为是一氮加一氢；蔗糖的分子式实际上为 $C_{12}H_{22}O_{11}$，他却认为是一酒精加一碳酸。而且，在后来发现了分子结构的同素异形体和同分异构体之后，他提出的“同一化合物的复杂原子，其形状、质量和性质完全相同”的结论也被证明是错误的。

不过，道尔顿没有提出分子概念也情有可原。在三年后的 1811 年，意大利的物理学家兼化学家阿伏伽德罗（A. Avogadro，1776—1856）在《原子相对质量的测定方法与原子进入化合物时的数目比例的确定》的论文中，才第一次提出了分子学说：“原子是参与化学反应的最小质点，分子是在游离状态下具有一定物质特征的最小单位。分子是由原子组成的。单质分子由相同元素的原子组成，化合物分子由不同元素的原子组成。化学变化的过程，就是不同物质的分子间各种原子重新组合的过程”。而且，该学说问世近半个世纪后，才得到业内人士的公认。

表 1-1 道尔顿的原子量表

序　号	元素名称	原子量	序　号	元素名称	原子量
1	氢	1	20	汞	167
2	氮	5	21	水(一氧+一氢)	8
3	碳	5	22	氨(一氮+一氢)	6
4	氧	7	23	亚硝气(一氧+一氮)	12
5	磷	9	24	成油气(一碳+一氢)	6
6	硫	13	25	一氧化碳(一氧+一碳)	12
7	氧化镁	20	26	氧化亚氮(一氧+二氮)	17
8	石灰	23	27	硝酸(二氧+一氮)	19
9	纯碱	28	28	碳酸(二氧+一碳)	19
10	草木灰碱	42	29	碳化氢(一碳+二氢)	7
11	氧化锶	46	30	含氧硝酸(三氧+一氮)	26
12	氧化钡	68	31	硫酸(三氧+一硫)	34
13	铁	38	32	硫化氢(一硫+三氢)	16
14	锌	56	33	酒精(三碳+一氢)	16
15	铜	56	34	亚硝酸(一硝酸+一亚硝气)	31
16	铅	95	35	醋酸(二碳+二水)	26
17	银	100	36	硝酸铵(一硝酸+一氨+一水)	33
18	铂	100	37	蔗糖(一酒精+一碳酸)	35
19	金	140			

注：小括弧内均为道尔顿给出的成分。

(3) 他给出的每种元素的原子量，不仅没有一个是对的，而且与实际的相对质量相差很大。这是因为他把游离状态时呈分子存在的氢当成了氢原子。他把这种“氢原子”的质量定为 1，无形中就把氢本身的相对质量提高了一倍，再以此为标准去测定其他元素的原子量，自然就会使它们的原子量减少一半。而且，化学是一门试验性很强的学科，但他给出的各种物质的原子量，不是出自亲手实验，只是在别人现有科研成果的基础上进行推测和计算得出的。比如，他确定水这种“复杂原子”的相对质量时，就是根据法国化学家盖吕萨克 (J. L. Gay-Lussac，1778—1850) 的实验成果——水在重量上 87.4%是氧，12.6%是氢，求出氧大约是氢的 7 (≈87.4÷12.6) 倍，于是把水的原子量定为 8。这跟水的实际分子量——18 正好差了一个数量级。无怪乎历来做学问都是“纸上得来终觉浅，绝知此事要躬行”。

1813 年，瑞典化学家贝齐里乌斯 (J. J. Berzelius，1779—1848) 创造性地率先使用各种元素拉丁文名称的第一个字母或前两个字母作为各种元素的化学符号，永远地取代了炼金术士和道尔顿的图画式元素符号，并规定每个元素符号在化学式中代表该元素的一个原子。这不但便于书写单质与化合物的分子式以及化学反应式，也为世界各国不同语言、不同文字的化学家，提供了一种可以共同使用的统一的化学符号系统。这种化学符号系统不仅很快被许多国家的化学家们所采用，而且在 1860 年 6 月德国卡尔斯鲁厄召开的国际化学会议上被正式认可，开始向全世界推行。

1818 年，贝齐里乌斯不赞成用氢等于 1 做标准，理由是氢在无机物中出现的概率较小，缺乏代表性。而氧无论在无机物还是有机物中都有广泛的参与，代表性较强。于是就大力提倡用氧原子等于 100 做标准，来测定各种元素的原子量。1819 年，法国化学家杜隆（P. L. Dulong，1785—1838）和蒲蒂（A. T. Petit，1791—1820）二人提出利用 6.4 做常数，用它除以某一元素的比热，求得的商作为该元素的原子量。同一时期的德国矿物学家米西尔里希（E. E. Mitscherlich，1794—1863）则利用物质的晶体与组成之间的关系确定元素的原子量。不过，用以上各种方法测定的原子量，精确度都比较低，直到 1860 年后才有了大幅度的提高。比利时科学家施达（J. S. Stas，1813—1891）利用灵敏度±0.03 克的天平，测得元素的原子量精确到第 4 位有效数字。意大利化学家康尼查罗（S. Cannizzaro，1826—1910）利用化合物的分子量和各种成分所占的比例，以最小值确定某一元素的原子量，其精确值已接近百年以后的测量水平。1904 年，美国科学家李查兹（T. W. Richards，1868—1928）也采用氧等于 16 做标准，测定的原子量精确到了前无古人的程度，因此荣获了 1914 年度的诺贝尔化学奖。1919 年，英国物理学家阿斯顿（F. W. Aston，1877—1945）发明质谱仪后，用它来测定的各种同位素的质量及其丰度，其精度就非人工可及了。不过，自从发现氧的同位素在气体、液体和固体三种相态中的丰度很不均匀之后，在 1961 年，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）便接受德国质谱学专家马陶赫（J. Mattauch，1895—1976）的建议，采用碳-12 等于 12.0000 作为测定各种元素原子量的新标准。因为碳形成的化合物最多，也能生成多种离子，可在测量精度高达小数点后 7 位的质谱仪中，直接与其他元素进行比较。至此，全世界既有了原子量的统一标准，又有了测定原子量的高精度手段。

1.2 多种元素组的出现

随着西方资本主义的兴起和科学的进步，炼金术偃旗息鼓，化学实验正式登上了科学的舞台。在化学学术气氛十分浓厚的英国，不少著名化学家都走上街头，像魔术师似的向平民百姓做化学实验表演。这期间，新元素的发现捷报频传，仅 18 世纪后 50 年里就发现了 16 种新元素，数量相当于以前数千年发现的元素总和。当历史的车轮驶入 19 世纪 30 年代，全世界共发现的元素已超过了 50 种。

新元素的不断发现和元素数量的日益增多，给化学家们以极大的鼓舞。可是当他们分散地研究了每一种元素的性质，又想进一步集中起来研究它们之间是否具有相互联系的时候，无不感到纷纭复杂，摸不着头脑，好像闯入了元素丛林的榛莽之中。有的元素是固体，有的元素是气体，还有的元素是液体；有的元素有色、有味，有的元素无色、无味；有的有磁性，有的无磁性；有的在空气中用火才可以点着，有的即便是放在冷水中也可以燃烧；在同样体积的固体元素中，有

的比白水还轻，有的比黄金还重；有的放在开水中就可以熔化，有的放在取暖的火炉中烧上几天几夜依然无动于衷；有的很合群，极易与其他元素组成化合物，有的却性格孤僻，总喜欢天马行空似的游离于自然界中……这些性质迥异的元素彼此之间能有内在联系吗？似乎很难在它们当中找到什么瓜葛。

许多化学家都不满意元素之间这种漫无秩序的混乱状态，于是纷纷尝试着为元素做些排队或分类的工作，以便对化学做进一步的研究，也可供学生们将来能够对化学知识进行系统的学习。

在科学界对单质和化合物还不十分清楚的 1789 年，拉瓦锡首开对元素分类的先河。当时全世界共发现了 29 种元素（包括当年发现的铀、锆、铍），他却认为已有 33 种元素，并将之分为以下四类。

（1）气态简单物质——光、热、氧气、氮气、氢气。

（2）能氧化成酸的简单非金属物质——硫、磷、碳、盐酸基、氢氟酸基、硼酸基。

（3）能氧化成碱的简单金属物质——锑、砷、银、铋、钴、铜、锡、铁、锰、汞、钼、镍、金、铂、铅、钨、锌。

（4）能成盐的简单土质——石灰、苦土、重土、矾土、硅土。

由于当时科学技术水平的限制，他不仅把一些非单质列为元素，而且还把物质在燃烧过程中产生的能量——光和热这两种物理现象也视之为元素。尽管当时拉瓦锡抓住了一些元素化学性质的相似性，而且又最善于使用天平称量物质，但他对多种元素各有多少质量数还一无所知。

在道尔顿提出了元素的原子量以后，在以不同标准和各种形式测定多种元素原子量的热潮中，不少化学家开始把元素的原子量与它们的化学性质联系起来。最早的是在 1819 年，德国化学家德贝莱纳（J. W. Döbereiner，1780—1849）用氧的原子量等于 100 做标准，在测得钙、锶、钡三元素氧化物的原子量（实则为分子量，但因受道尔顿影响故称原子量）分别为 356.019，647.285 和 956.880 后，他高兴地发现其中有一种奇妙的联系：氧化锶的原子量，仅比氧化钙和氧化钡的原子量的平均值少不到 1.4%。由此他进一步推知：如果这三种氧化物全都除去其中氧的原子量这一共同值，显然就是锶的原子量，大约等于钙和钡原子量的平均数。

于是在以后的十年中，他继续对类似现象进行研究。结果从 50 种左右的元素中，又发现了 4 个类似钙、锶、钡的三元素组，它们分别是锂钠钾、磷砷锑、硫硒碲和氯溴碘。经过再三测定和计算后，他在 1829 年撰文指出：在每一个三元素组里，中间的一个元素不仅原子量基本等于前后两元素原子量的平均值，而且它的化学性质也介于前后两元素之间，即每一个元素组中的成员，它们的化学性质都是相似的，只是由于程度的不同又显示出层次性。

十年中德贝莱纳前进了一大步，他的发现不仅在三元素组的量上有了增加，更重要的是在质上有了提高。由对元素组在原子量上单方面的相关性，发展到了

三元素组在性质方面的相关性。他的工作成果引起了科学界的极大兴趣，于是很快就有更多的人投入到这种研究中来。

1850年，德国药物学家兼化学家裴顿克菲（M. J. V. Pettenkofer，1818—1901）发表文章说：性质相似的元素组成员不只限于三个，还有性质相似的四元素组，比如镁钙锶钡和氧硫硒碲。而且他还发现，三元素组里中间元素的原子量，跟两端元素原子量的平均值近乎相等的情况只是少数现象，并没有普遍性。比如，若把上面两个四元素组各去掉最后一个元素，分别变成镁钙锶和氧硫硒两个性质相似的三元素组，那么，二者中间一个元素的原子量，均与前后两元素原子量的平均数相差很多。

1853年，曾经长期走上街头做化学实验演示的英国化学家格拉斯顿（J. H. Gladstone，1827—1902）通过大量实践，发现无论在原子量方面还是在化学性质方面，都有类型不同、数量不等的元素组。

第一种类型仍像德贝莱纳的三元素组，共有四组，其成员和原子量分别是：

1. Li 锂 6.5	Na 钠 23.0	K 钾 39.5	2. Ca 钙 20.0	Sr 锶 43.9	Ba 钡 68.5
3. S 硫 16	Se 硒 39.5	Te 碲 64.2	4. Cl 氯 35.5	Br 溴 80.0	I 碘 127.0

第二种类型是同元素组中相邻元素的原子量非常接近甚至相等，共有三组，其成员和原子量分别是：

1. Cr 铬 26.7	Mn 锰 27.6	Fe 铁 28.0	Co 钴 29.5	Ni 镍 29.6	
2. Ru 钌 52.2	Rh 铑 52.2	Pd 钯 53.3	3. Pt 铂 98.7	Ir 铱 99.0	Ds 锇 99.6

第三种类型是不同元素组的成员中，顺序相对应的元素之间，原子量构成一定的倍数关系。比如第二种类型中的第二组和第三组按顺序相对应的成员——钌和铂、铑和铱、钯和锇，后者的原子量大致是前者的二倍。

格拉斯顿提出的前两种类型的元素组，在德贝莱纳和裴顿克菲的基础上也向前迈出了一步。因为前二人的元素组，只反映了现代周期表中的一种纵向关系——同一族中几个相邻元素原子量和性质的关联性，而格拉斯顿第二种类型的元素组，反映的是现代周期表中的一种横向关系——同一周期中一系列相邻元素原子量和性质的关联性。不过，他在原子量方面出现了如下缺点和错误：一是除第一类型中1组和4组成员的原子量比较接近正确，其余各组成员的原子量与实值大约相差一半；二是他列出了两个左右相邻元素——钌和铑的原子量相等；三是钴的原子量比镍小（不过这一条最容易谅解，因为二者的原子量差得太少了）；四是锇的原子量比铂和铱都大（实际上锇只是在密度上比铂和铱大）。

1855年美国科学家库克（J. P. Cooke，1827—1894）、1857年法国科学家杜马（J. B. A. Dumas，1800—1884），在全世界共发现了59种元素的时候，又先后增加了一些类似德贝莱纳的三元素组。但是，无论是前面的德国人、英国人，还

是以上的美国人、法国人，他们对于各元素组之间在性质上有什么关系，谁都说不清楚；至于元素组成员与非元素组成员之间有没有关系，大家更是茫然不知。

1.3 尚古尔多的螺旋式元素图

1862 年，在全世界共发现了 62 种元素的时候，法国矿物学家尚古尔多（B. de chancourtois，1820—1886）指出，各元素组之间以及它们与非元素组成员之间并非毫不相干，应该摒弃那种东鳞西爪的探索方式，可以用原子量把所有的已知元素按从小到大的顺序串联起来，再从中探索它们之间有没有相关性。这样做之后他惊喜地发现：元素的不同性质，原来是原子量变化的结果，并向巴黎科学院提交了三篇论文，明确提出了“元素的性质就是数的变化”的论点；而且进一步指出：“元素性质的变化，具有一定的周期性”。

为了比较形象地说明自己得出的结论，他以氧的原子量等于 16 为标准，确定了 47 种元素的原子量。然后将一个圆柱体从底部到顶部，按顺时针方向等距离地画上 16 条纵线；并从 0～16 依次为之标明相应的序号（实际上 0 和 16 是同一条纵线），再以 0 线的下端为基点，引出一条以 45°角绕柱上行的螺旋线；它每穿过一条纵线，都标上一个累计递升 1 的数字。共旋转了 8 周合计 128 个交叉点，都标上了 1～128 相应的数字。接着再将 47 种元素，按原子量从小到大的顺序一一标记在与各自的原子量数字相同的交叉点左下方，并在该交叉点上画一个黑点。这样，就使他收入的当今主族中的多数成员，凡是落在同一条纵线上者，都是一些性质相似的元素。比如锂钠钾铷和氧硫硒，它们就是性质相似的四元素组和三元素组。另外，铍和镁、硼和铝、碳和硅、氟和氯四对元素，至少也是别的三元素组或四元素的一半成员（见表 1-2；为了便于识别，本书又附加了一张带有中文元素名称的简化展开表——表 1-3）❶。不过，由于钇、镧、铈、钍、铀 5 种ⅢB 族元素和ⅢA 族元素中的铊，原子量测定得都与实际值相差太大，又由于碳、硅、锆、溴 4 元素都占了两个位置并给出了两种原子量，其中必定有一个位置和一种原子量是不正确的。所以，也有不少排在同一纵行中的元素，比如标记 11 纵行中的钯、镧、砷、硅，标记 16 纵行中的铬、钼、硒、钛，它们的性质并不具有相似性。然而，它们每一条绕圆柱旋转一周的斜线（横线）上的元素，的确出现了某些周期，至少是某些周期片断的迹象。比如自下往上，第一条横线中的锂、铍、硼、碳、氮、氧，第二横行中的钠、镁、铝、硅、磷、硫，它们分别为第二周期和第三周期的绝大多数成员；第三、四、五横行中的元素，基本上都是第四周期的片断，第六、七、八横行中的元素，基本上都是第五周期的片断。

---

❶ 表中氟 Fl、碘 J、钇 Yt、铍 Gl、铀 Ur5 元素的化学符号不规范，规范的符号为氟 F、碘 I、钇 Y、铍 Be、铀 U；另外，Di 之符号为镨，它并非单质，而是多种稀土元素的氧化物。

表 1-2　尚古尔多的圆柱体螺旋图的展开形式

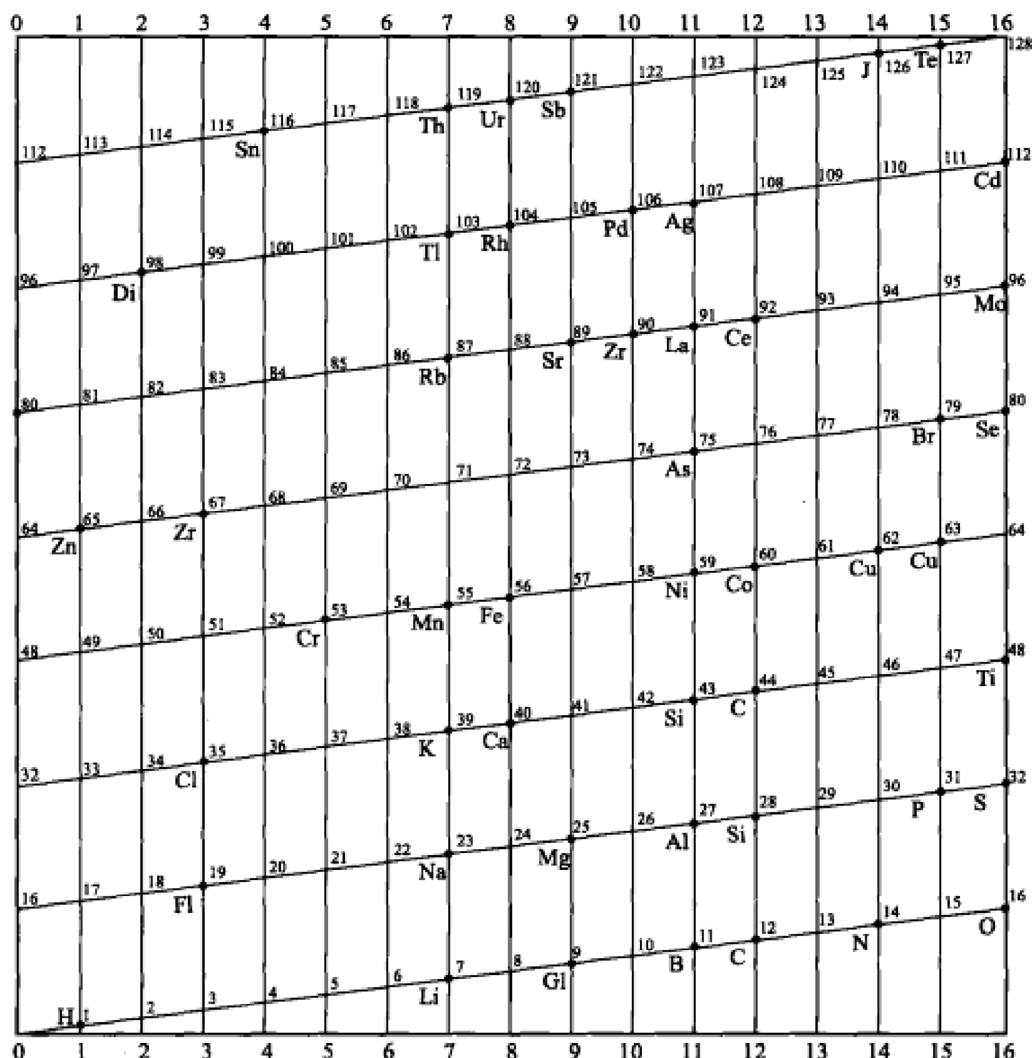


表 1-3　尚古尔多圆柱体螺旋图的简化展开表

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
				锡$^{Sn}_{116}$			钍$^{Th}_{119}$	铀$^{ur}_{120}$	锑$^{Sb}_{121}$					碘$^{J}_{126}$	碲$^{Te}_{127}$	
		镨$^{Di}_{98}$					铊$^{Tl}_{103}$	铑$^{Rh}_{104}$		钯$^{Pb}_{106}$	银$^{Ag}_{107}$					镉$^{Cd}_{112}$
溴$^{Br}_{80}$							铷$^{Rb}_{87}$		锶$^{Sr}_{89}$	锆$^{Zr}_{90}$	镧$^{La}_{91}$	铈$^{Ce}_{92}$				钼$^{Mo}_{96}$
	锌$^{Zn}_{65}$		锆$^{Zr}_{67}$								砷$^{As}_{75}$				溴$^{Br}_{79}$	硒$^{Se}_{80}$
					铬$^{Cr}_{53}$		锰$^{Mn}_{55}$	铁$^{Fe}_{56}$			镍$^{Ni}_{59}$	钴$^{Co}_{60}$		钇$^{Yt}_{62}$	铜$^{Cu}_{63}$	
			氯$^{Cl}_{35}$				钾$^{K}_{39}$	钙$^{Ca}_{40}$			硅$^{Si}_{43}$	碳$^{C}_{44}$				钛$^{Ti}_{48}$
			氟$^{Fl}_{19}$				钠$^{Na}_{23}$		镁$^{Mg}_{25}$		铝$^{Al}_{27}$	硅$^{Si}_{28}$			磷$^{P}_{31}$	硫$^{S}_{32}$
	氢$^{H}_{1}$						锂$^{Li}_{7}$		铍$^{Gl}_{9}$		硼$^{B}_{11}$	碳$^{C}_{12}$		氮$^{N}_{14}$		氧$^{O}_{16}$

尚古尔多的圆柱体螺旋图的展开表，与现代周期表相比，碘和碲、镍和钴两对元素，好像都排颠倒了位置；但是，根据它们的实际的原子量大小，按常规排列本该如此。尤其是镍和钴这一对元素，它们既是同族（ⅧB族）成员，又是同系（铁系）成员，物理性质和化学性质都非常相似，如此排列更在情理之中。至于第二周期的氟排在第三周期元素的前面，第三周期的氯排在第四周期元素前面，在没有揭示核外电子排布规律和没有发现ⅧA族元素之前，这也是完全可以理解的。当然，他为碳、硅、锆各给出两种相差悬殊（超过了同位素的范围）的原子量肯定是不对的，但他提出的一个元素可以有多种原子量（尽管当年还没法测出）的观点并没有错，而且还具有敢于挑战权威的莫大勇气。

尚古尔多利用立体式螺旋元素图，开了研究元素体系的先河，并成功地打响了从整体上探索原子量与元素性质内在联系的第一炮。随着原子量从小到大的顺序排列，元素性质显露出了周期性变化的端倪。然而非常遗憾的是，他的论文和图表被巴黎科学院一直压到1889年和1891年，才先后翻译出版。很可惜，未能在元素周期律的发展史上起到应有的作用。

1.4 欧德林的表格式元素表

1864年，在全世界发现了63种元素的时候，英国牛津大学化学教授欧德林制作了一张包括45种元素的表格（见表1-4）[1]。他把该表上下分为三部分、左右分为五部分，共15个小区，除4个小区是空白，其余11个小区都多少不同地排进了已知元素和未知元素，从中已经可以看到一点儿现代周期表中周期和族的眉目。现代周期表是正副族多、周期少，该表也是类似于族的横行多，相当于周期的纵行少。只不过是纵像周期横似族罢了。

纵行相当于现代元素周期表的周期或周期片断，如果将其首尾连接，它们就是对当时只有6个周期元素（成员短缺不一）而又未发现ⅧA族的情况下，首尾相接的一种排列方式。比如，除氢为第一周期元素外，第一、二纵行中部区域的各7个元素，分别为第二周期成员和第三周期成员，而且顺序排列得100%的正确；第二纵行下部区域的5个元素和第三纵行中部区域的4个元素，都是第四周期成员；第三纵行下部区域的3个元素和第四纵行上、中部区域的8个元素，都是第五周期成员；其余纵行的10个元素，都是第六周期成员。

横行相当于现代周期表里某一主族或某一副族的元素，或者是同一序号的主副族元素兼而有之。在中、下部区域中，二者的第一横行都是Ⅰ族元素，二者的第二横行都是Ⅱ族元素，而中部的第五横行已经囊括了现代周期表ⅤA族中的全

[1] 表中铍的元素符号G不规范，规范的符号是Be，表中的中文名称是本书作者添加的，其余一些图表也是这样。

表 1-4　1864 年欧德林的表格式元素表

									钼	Mo	96	钨	W	184
										—		金	Au	196.5
氢	H	1							钯	Pb	106.5	铂	Pt	197
锂	Li	7	钠	Na	23		—		银	Ag	108		—	
铍	G	9	镁	Mg	24	锌	Zn	65	镉	Cd	112	汞	Hg	200
硼	B	11	铝	Al	27.5		—			—		铊	Tl	203
碳	C	12	硅	Si	28		—		锡	Sn	118	铅	Pb	207
氮	N	14	磷	P	31	砷	As	75	锑	Sb	122	铋	Bi	210
氧	O	16	硫	S	32	硒	Se	79.5	碲	Te	129		—	
氟	F	19	氯	Cl	35.5	溴	Br	80	碘	I	127		—	
			钾	K	39	铷	Rb	85	铯	Cs	133			
			钙	Ca	40	锶	Sr	87.5	钡	Ba	137			
			钛	Ti	48	锆	Zr	89.5		—				
			铬	Cr	52.5		—		钒	V	138			
			锰	Mn	55		—			—				

部成员；第三、四、六、七横行，虽然比起现代周期表的Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ、Ⅶ 4 个主族来还缺少 1～2 个元素，但他能根据上下左右相邻元素的原子量差值的大小，首开纪录地用一短横的形式，给应该存在而尚未发现的元素，或已经发现而他还不知晓的元素留下了适当的空位。在全表留出的 12 个空位中，至少有 9 个是完全正确的。其中有 7 个是当时尚未发现的元素——镓、锗、钋、砹、镧、锝、铼的未来住宅，两个是已经发现而他未收入的铜和铟的应在府第。至于在不少同一横行中，前后安排了同一族序的正、副族两类元素，这种形式可以看做是现代双族式周期表的胚胎阶段。

非常难能可贵的是，他毫不犹豫地把原子量为 129 的碲排在了原子量为 127 的碘前面，这说明欧德林既在整体上按原子量由小到大排列元素，又在出现特殊情况下特殊对待，让元素的原子量义无反顾地服从元素的性质。在整个化学界都在按照原子量从小到大的顺序排列元素的时代潮流中，他能第一个这样做，其自信心和勇敢度远胜于第一个吃螃蟹的人。

欧德林的元素表不仅证明了尚古尔多提出的元素的不同性质是由原子量的变化引起的这一观点，而且相比尚古尔多的立体螺旋表，该表更明显地表现出了按原子量递增顺序排列后，各种元素性质的周期性变化规律。虽然后来的科学发展证明，元素的原子量并不是元素性质最有资格的体现者，但是在一般情况下，由于原子量的递增与决定元素性质变化的核电荷的增加是同步的，所以在一个相当长的时期内，人们都是认为元素性质的变化是由于原子量的不同造成的。

欧德林的元素表有一个缺点，就是钒的原子量误差太大，是实际数值的 2.7 倍，所以它才错误地与铬同居一个横行，而没能占据钛和铬中间的正确位置，跟锰那样单独占一个横行，反而把这一横行中真正的主人——钼和钨驱赶得“背井离乡”。

1.5 迈耳开始把元素分成主副族

在欧德林制出元素表的当年，德国物理学家兼化学家迈耳（J. L. Meyer，1830—1895）经过多年对元素理化性质的研究，在《近代化学理论》一书中明确指出："元素的性质是它的原子量的函数"。这实际上就是尚古尔多关于原子量与元素性质关系的另一种表达方式，都是指元素的性质随着原子量大小的变化而变化。他将这种思想充分表现在自己设计的一张包括 44 种元素的表格中（见表 1-5）。因其将元素分为 6 个纵行，当年曾叫《六元素表》。

表 1-5　1864 年迈耳标明化合价的元素表

	4 价	3 价	2 价	1 价	1 价	2 价
	…	…	…	…	锂 Li 7.03	(铍 Be 9.3)
差数	…	…	…	…	16.02	(14.7)
	碳 C 12	氮 N 14.4	氧 O 16.00	氟 F 19.0	钠 Na 23.5	镁 Mg 24.0
差数	16.5	16.6	16.00	16.46	15.63	16.00
	硅 Si 28.5	磷 P 31.0	硫 S 32.0	氯 Cl 35.46	钾 K 39.13	钙 Ca 40.0
差数	$\frac{89.1}{2}=44.5$	44.0	46.8	44.51	46.27	47.0
	…	砷 As 75.0	硒 Se 78.8	溴 Br 79.97	铷 Rb 85.4	锶 Sr 87.0
差数	$\frac{89.1}{2}=44.5$	45.6	49.5	46.83	47.6	49.0
	锡 Sn 117.6	锑 Sb 120.6	碲 Te 128.3	碘 I 126.8	铯 Cs 133.0	
差数	$\frac{89.4}{2}=44.7$	$\frac{87.4}{2}=43.7$	…	…	$\frac{71}{2}=35.5$	
	铅 Pb 207.0	铋 Bi 208.0	…	…	(铊 Tl 204?)	钡 Ba 137.1
	4 价	4 价	4 价	2 价	1 价	
	锰 Mn 55.1 铁 Fe 56.0	镍 Ni 58.7	钴 Co 58.7	锌 Zn 65.0	铜 Cu 65.3	
差数	49.2 48.3	45.6	47.3	46.9	42.64	
	钌 Ru 104.3	铑 Rn 104.3	钯 Pd 106.0	镉 Cd 111.9	银 Ag 107.94	
差数	$\frac{92.8}{2}=46.4$	$\frac{92.8}{2}=46.4$	$\frac{93}{2}=46.5$	$\frac{88.1}{2}=44.05$	$\frac{88.76}{2}=44.38$	
	铂 Pt 197.1	铱 Ir 197.1	锇 Os 199.0	汞 Hg 200.2	金 Au 197.6	

迈耳的元素表在形式上，已经比较明确地具有了现代周期表的一点轮廓，基本上也是横像周期纵像族。他首先将 1852 年英国化学教授弗兰克南德（E. Frankland，1825—1899）提出的化学亲和力，这种反映各种元素在化学反应中参加多少原子和彼此结合力强弱的概念，改为化合价引入元素表，并且利用化合价这种元素的重要性质，作为划分族的主要依据，第一个把后来称之为主族元素和副族元素的成员截然分开。在第一横行的化合价下，安排的都是主族元素，在第十三横行的化合价下，安排的都是副族元素。这说明他已经洞察到主副族元素有着明显的不

同特点。而且，他把ⅠB族和ⅡB族元素排在了ⅧB族的后面，跟现代周期表已大致相同；但是，按原子量由小到大排列，2价的锌、镉、汞本应在1价的铜、银、金右侧的纵行内，却不知出于何故，二者竟颠倒了位置。

该表所有的横行，下面的副族安排的都是同一周期的元素，上面的主族安排的都是相邻两个周期中首尾相接的元素。所有的纵行基本上安排的都是同一族中的元素，只有铊和锰是例外，因为该表中铊的同族元素没有出现，锰的同族元素还未发现，所以很碍眼地杂居在他族之中。

该表中，迈耳给应该存在但尚未发现的元素，以3个小点的形式留下了7个空位。其中至少有3个是正确的，是为锗、钋、砹预定的房间。这使得他与欧德林一起成为最早能够为一些未知元素留出正确位置的科学家。

迈耳把ⅠA族和ⅡA族安排在ⅦA族的后面，这显然没有欧德林正确。但在按原子量递增排列元素的当时，在没有发现ⅧA族之前，尤其是在还没有发现元素表的周期是核外电子分层的体现之前，这是完全可以理解的。就是32年后，英国大化学家拉姆赛为周期表增加惰性气体一族时，也是这样安排的。这是因为它并不妨碍元素性质随着原子量的递增而呈现周期性变化的规律。

迈耳在两个相邻横行上下相对的两个元素之间，一一标出了它们大小不同的原子量差值；不过在中下部元素中，因其原子量差值太大只取其一半。这样，1～3横行上下相邻两元素的原子量差值大致为16，其余各横行上下相邻两元素的原子量差值，大多数在44～49之间。由于他对主族元素的原子量测定得比较精确，排列得也较好，致使给出的原子量不同差值，具有了一种预示性：在将来的周期表中，元素的周期可能会有几种不同的长短之分。

不过，该表也有缺点和错误：一是ⅠB族和ⅡB族相互错位；二是把锰和铁放在了一个格内；三是锇与铂因原子量错误颠倒了位置，而且锇的原子量比铱和铂都大；四是在一个ⅧB族中，为左右相邻的三对元素分别给出了相同的原子量，镍和钴的原子量都是58.7，钌和铑的原子量都是104.3，铱和铂的原子量都是197.1。这很可能是他的元素样品不纯所致，因为这三对元素的实际原子量，除了镍和钴的差值很小，其余两对元素的差值都比较大。

1.6 牛兰兹的八音律元素表

1865—1866年，当世界上发现了63种元素的时候，英籍意大利工业化学家牛兰兹（J. A. R. Newlands，1837—1898）对包括镭在内的62种元素（只有铽、铒不在其内），按照原子量递增的顺序不同形式地进行反复排列时，他发现了一种非常有趣而又具有重大意义的现象：无论从哪一个元素数起，每到第八个元素就会出现与第一个元素性质相似的循环往复，就像是音乐里八度音的第八音符那样。于是他按照这种规律，把62种元素按原子量由小到大的顺序，依次排进横

七竖八的 56 个格内，并将这张元素表命名为八音律表（见表 1-6）[1]。而且明确指出："性质相似元素的序号差，一般都是 7 或 7 的倍数。"

表 1-6　1866 年牛兰兹八音律元素表

1 氢 H	8 氟 F	15 氯 Cl	22 钴 Co、镍 Ni	29 溴 Br	36 钯 Pd	42 碘 I	50 铂 Pt、铱 Ir
2 锂 Li	9 钠 Na	16 钾 K	23 铜 Cu	30 铷 Rb	37 银 Ag	44 铯 Cs	51 锇 Os
3 铍 G	10 镁 Mg	17 钙 Ca	24 锌 Zn	31 锶 Sr	38 镉 Cd	45 钡 Ba、钒 V	52 汞 Hg
4 硼 B	11 铝 Al	19 铬 Cr	25 钇 Y	33 铈 Ce、镧 La	40 铀 U	46 钽 Ta	53 铊 Tl
5 碳 C	12 硅 Si	18 钛 Ti	26 铟 Ir	32 锆 Zr	39 锡 Sn	47 钨 W	54 铅 Pb
6 氮 N	13 磷 P	20 锰 Mn	27 砷 As	34 镨 Di、钼 Mo	41 锑 Sb	48 铌 Nb	55 铋 Bi
7 氧 O	14 硫 S	21 铁 Fe	28 硒 Se	35 铑 Ro、钌 Ru	43 碲 Te	49 金 Au	56 钍 Th

按照牛兰兹所说，该表的 7 个横行，本应该从上到下依次填入原子序数紧相连接的 7 个族的元素，但它只是第一和第二纵行基本如此，其余 6 个纵行都出入很大。一是因为这种八音律表，最适合于当时仅有 7 个小族的主族元素。但是，该表成员并非只限于主族元素，副族元素已占了接近一半，而且还有 f 区的次副族元素。其中仅ⅧB 族就有 9 个元素，而且正是ⅧB 族元素排进了只有 7 个横行的元素表内，才使得该表出现了最大的不协调，造成不少鸠占鹊巢的混乱现象。二是因为表内相当于周期片断的纵行中，上下相邻的元素，本应该是些原子量最接近的元素，但是由于某些元素的原子量测定得精度太低，有的相差十分悬殊，比如钡、钒、钽、钨、铌、金、锌、钇、铟、砷等等，它们的原子量相去甚远，本来就不应该是序号相连的元素。三是因为在已发现的元素之间，尚有不少未发现的元素，它们势必影响到真正的依次排列。不过，为了顾及同族元素性质的相似性，表中 4 对序号大小颠倒排列的元素，处理得是相对正确的，尤其是把碲和碘颠倒排列绝对正确，而且具有典型意义；内中只有铬一个元素，出于多种原因而仍居错位。

八音律表横向排列 7 行是一定的，不然就不成其为八音律了。但是，纵向只限于 8 行，就势必出现两种缺憾。一是 62 种元素平均分配到 56 个格内，就一定会出现 6 处将两个元素放在了一个格内的现象。但是，排在一个格内的两种元素，绝不会因为原子量一样性质便完全相同。更何况那些原子量相同的元素，还只是因为样品不纯或测定有误出现的一种假象呢。比如钴和镍、钌和铑、铱和铂、镧和铈，因为各对元素都是同一个元素系（铁系、铂系或镧系）中的成员，也只是性质相似或相近而已。至于钼和镨、钡和钒，前对元素中的镨并非单质，而是镨、钕、钐、铕、钆五种元素的复合氧化物，它与钼的性质差别是不言而喻的；而后一对元素一个为碱土金属，一个为酸土金属，性质当然也不相同。缺憾

[1] 表中铍和铑的符号 G 和 Ro 不规范，规范的符号应该是 Be 和 Rh。

之二是 56 座宅院住进 62 户人家已属拥挤不堪，就没法再给未知元素留下应有的住所，将来再发现新元素如何安置呢？

该表成员除去一个冒牌的元素——锚，还剩下 61 个货真价实的元素，但这个数目也占了当时已发现元素的 96.8%以上，其阵容之大是空前的。所以，尽管八音律表存在以上缺点，但它仍然博得了许多人的称赞，并激起了不少化学家对元素体系研究的更大兴趣。

1.7 门捷列夫揭示元素周期律

1869 年 2 月，俄国彼得堡大学化学教授门捷列夫以《根据元素的原子量和化学性质的相似性排列元素体系的尝试》为题发表文章，明确提出了化学元素周期律，即元素的性质随着原子量的递增出现周期性变化的规律。同年，他在《化学原理》这本自己编写的化学教学参考书中，又为化学元素周期律下了一个更加具体而又明确的定义：元素以及元素形成的单质和化合物的性质，周期性地随着它们的原子量而改变。他把自己制作的能反映这种规律的无框架式元素表（见表 1-7）称为元素体系[1]。并详细介绍了自己的具体制作过程。

表 1-7　1869 年门捷列夫发表的第一张无框架式元素表

			钛 Ti=50	锆 Zr=90	? =180
			钒 V=51	铌 Nb=94	钽 Ta=182
			铬 Cr=52	钼 Mo=96	钨 W=186
			锰 Mn=55	钌 Ru=104.4	铂 Pt=197.4
			铁 Fe=56	铑 Rh=104.4	铱 Ir=198
			镍 Ni=钴 Co=59	钯 Pd=106.6	锇 Os=199
氢 H=1			铜 Cu=63.4	银 Ag=108	汞 Hg=200
	铍 Be=9.4	镁 Mg=24	锌 Zn=65.2	镉 Cd=112	
	硼 B=11	铝 Al=27.4	? =68	铀 Ur=116	金 Au=197?
	碳 C=12	硅 Si=28	? =70	锡 Sn=118	
	氮 N=14	磷 P=31	砷 As=75	锑 Sb=122	铋 Bi=210?
	氧 O=16	硫 S=32	硒 Se=79.4	碲 Te=128?	
	氟 F=19	氯 Cl=35.5	溴 Br=80	碘 J=127	
锂 Li=7	钠 Na=23	钾 K=39	铷 Rb=85.4	铯 Cs=133	铊 Tl=204
		钙 Ca=40	锶 Sr=87.6	钡 Ba=137	铅 Pb=207
		? =45	铈 Ce=92		
		? 铒 Er=56	镧 La=94		
		? 钇 Yt=60	锚 Di=95		
		? 铟 In=75.6	钍 Th=118		

[1] 表中钇 Yt、碘 J、铀 Ur 的化学符号不规范，规范的符号应该是钇 Y、碘 I、铀 U。

我最初在这方面所做的尝试是，按原子量从小到大的顺序排列元素，发现它们的性质有着周期性的变化。尤其是它们的化合价，都是从1～7依次增大，形成典型的算术序列。比如下面两列（门捷列夫所谓的列系指横行）元素：

化合价	1	2	3	4	5	6	7
元素符号	Li＝7	Be＝9.4	B＝11	C＝12	N＝14	O＝16	F＝19
及原子量	Na＝23	Mg＝24	Al＝27.4	Si＝28	P＝31	S＝32	Cl＝35.5

“由于发现凡是化合价相同的元素，它们的性质也非常相似，于是脑海中立即冒出这样一种想法：元素的化学性质是否决定于它们的原子量？可否根据它们的原子量建立元素体系？于是我把所有已知元素的化学符号及其多种性质分别写在每一张卡片上，经过日日夜夜无数次玩扑克牌似的多种排列，又再三进行逻辑思考后认为：原子量是元素唯一的最基本特征。因为只有它不受温度、环境和其他可变因素的影响，并发现根据原子量渐大顺序排列的元素体系，对很多元素都可以有比较全面的认识和相当精确的了解，也有胆量在看来不少需要增加未知元素的地方，为其留下适当数量的空位，甚至有些还可以推测出它们的原子量。”

门捷列夫这张包括镨在内的63种元素的元素表，长短不齐地分为6个纵行，19个横行。与欧德林的元素表形式类同，大致上是纵像周期横似族。虽然在形式上他没有用间隔线把表分成几个区域，但从内容上看，此表也分为上中下三个区域：上面8个横行，大部分为现代周期表d区的副族元素，其中最后的两横行相当于现在的ⅠB族和ⅡB族，头前的六横行相当于现在的ⅣB族至ⅧB族，只差锰没有独占一行。至于出现了氢、铍、镁3个主族元素例外，这跟氢与同一横行的铜、银都属于Ⅰ族，铍、镁跟同一横行的锌、镉都属于Ⅱ族相关。下面4个横行，绝大部分为现代周期表f区和d区的副族元素，仅铟一个主族元素例外；这跟原子量测定得不太精确，或是因循了别人的错误数据，致使铀占了铟的位置相关。中间7个横行，大部分为现代周期表s区和p区的主族元素，除了铅和铊放错了位置，还有d区的金和f区的铀两个副族元素例外，这跟上面的八横行中，本该下错一行的汞却占了金位，又使金占了铊位相关。

比起欧德林和迈耳，门捷列夫有两大明显的进步：第一是他不仅比前两位收录的元素增加了很多，而且更增加了他俩都避而不录的号称次副族的f区的一类元素；第二是他不仅为未知元素留下了空位，而且给出了原子量，让人们更增加了几分可信度。英国大哲学家培根（F. Bacon，1561—1626）说：“科学就在于用理性的方法去整理感性的材料。”门捷列夫正是在这一点上很下了一番工夫。他充分利用发表论文和著书立说，一再把自己的元素体系及其制作过程从感性认识提高到理性认识，无论涉及什么都能说出个所以然。比如同年3月，他在俄国化学协会第四次会议上，发表《元素性质和原子量的关系》论文时，又阐述了关于元素周期律的4个基本观点。

① 原子量的大小决定元素的性质。

② 按原子量由小到大排列起来的元素，化学性质呈现周期性的变化。

③ 根据相邻元素原子量出现太大差值的程度，预言二者之间还有几个未被发现的元素。

④ 某些元素的可疑原子量，能够利用几个邻接元素的原子量进行修正。

不过，门捷列夫的元素表在原子量方面有几个缺点。

① 为钴和镍、钌和铑两对元素，每对元素都给出了相同的原子量。

② 钇、铟、镧、铈、铒、铀、钍 7 个元素的原子量，比实值竟然分别相差 28.9～122!

③ 对原子量与实值相同或基本相符的金和铋两元素，在后面打上了问号；对原子量与实值相差很大的镧、铈、铀三元素，在后面却没有打问号。尤其是碲的原子量比碘大本来是正确的，无论是欧德林、迈耳还是牛兰兹都对此深信不疑，可是门捷列夫则认为这样就违背了他“原子量是元素唯一的最基本特征”和“原子量的大小决定元素性质”的论点，硬是在碲＝128 的后面打上了问号，认为它们是不听话的元素，出现了“原子量颠倒”问题。不过，在科学还没有发现核电荷数才是决定元素在周期表中所处位置的唯一参量之前，这种怀疑还是可以理解的，因为原子量与原子序数在多数情况下都是同步增加的。

第 2 章 元素的原子量和化学元素周期表的成长

Chapter 2

2.1 迈耳的雏形双族式短周期表

1870 年，迈耳为了继续阐明元素性质是它的原子量的函数的论点，发表了他在 1869 年 10 月一再修改的元素表（见表 2-1）。此表由 6 年前的 44 种元素增加到 55 种元素，第一次用罗马数字在上面标出 9 个纵行，下面列出长短不一的 15 个横行。迈耳的前后两种元素表有一个共同的特点，就是主副族分明。以现代元素周期表的角度看，在纵行中，Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ纵行和Ⅴ、Ⅶ、Ⅸ纵行都是主族元素，Ⅳ、Ⅵ、Ⅷ纵行都是副族元素。不过，纵行还远非周期，每一个纵行的元素，都是某一周期的部分成员，或是某一个周期的后半部分与前一周期头两个元素的衔接。在横行中，除第一横行为ⅢA 族，9～11 横行为ⅧB 族；其余基本上都是每两个横行为一对族序相同的正副族，上面元素较多者为主族，下面元素较少者为副族。其中，12～15 横行，分别是ⅠA 族、ⅠB 族和ⅡA 族、ⅡB 族；2～8 横行，分别是ⅣA 族和ⅣB 族至ⅥA 族和ⅥB 族，另外还有ⅦA 族，只有锰这个ⅦB 族中的唯一成员没有单独占一横行，而是占了ⅧB 族中铁的位置，迫使铁下降了一行。

该表无论跟迈耳自己 1864 年的元素表比，还是跟门捷列夫 1869 年的元素表比，都有一些长足的进步，主要表现在以下方面。

① 对 55 种元素的排列顺序，除了锰造成了铁系的混乱外，其余者完全正确，超过了前面所有的制表人。

② 排列正确的主副族共有 13 个，上升到了空前的数目。

③ 给未知元素留下的空位命中率显著提高，由过去的 42.85%上升到了 60%。它们分别是将来镓、锗、钋、砹、钫、镭的住地。

④ 在ⅧA 族的氦和ⅢB 族的钇均未列入的情况下，除ⅧB 族和ⅢA 族外，其他各族都是紧挨着排入相同序号的主副族，即Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ各族都是序号相同的主副族上下相连着横向排列。已经具有了现代周期表中双族式短表的雏形。

但是该表也有明显的不足之处，主要表现在以下三点。

表 2-1　1869 年迈耳的双族式元素表

Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
	硼 B　11.0	铝 Al　27.3	—	—	—	铟 ? In 113.4	—	铊 Tl　202.7
	碳 C　11.97	硅 Si　28.0		—		锡 Sn　117.8	—	铅 Pb　206.4
			钛 Ti　48.0		锆 Zr　89.7			
	氮 N　14.01	磷 P　30.9		砷 As　74.9		锑 Sb　112.1		铋 Bi　207.5
			钒 V　51.2		铌 Nb　93.7		钽 Ta 182.2	
	氧 O　15.96	硫 S　31.98		硒 Se　78.0		碲 Te　128?		—
			铬 Cr　52.4		钼 Mo　95.6		钨 W　183.5	
	氟 F　19.1	氯 Cl　35.38		溴 Br　79.75		碘 I　126.5		—
			锰 Mn　54.8		钌 Ru　103.5		锇 Os　198.6	
			铁 Fe　55.9		铑 Rh　104.1		铱 Ir　196.7	
			钴镍 CoNi　58.6		钯 Pd　106.2		铂 Pt　196.7	
锂 Li　7.01	钠 Na　22.99	钾 K　39.04		铷 Rb　85.2		铯 Cs　132.7		—
			铜 Cu　63.3		银 Ag　107.9		金 Au　196.2	
铍 ? Be　9.3	镁 Mg　23.9	钙 Ca　39.9		锶 Sr　87.0		钡 Ba　136.7		—
			锌 Zn　64.9		镉 Cd　111.6		汞 Hg　199.8	

① 在原子量上虽然有所改进，但仍存在着问题。钴和镍、铱和铂两对元素的原子量虽然都跟以前不一样了，但是每一对元素的原子量仍然相同；不知是否受到门捷列夫的影响，碲和铟的原子量本来都接近正确，却不自信地打上了问号。

② 锰仍混杂在ⅧB 族之中，这比起自己的 1864 年所制的周期表来还只是停止不前，若比起欧德林的 1864 年所制的周期表来就是一种退步。

③ 该表虽然比 1864 年的元素表扩大了阵容，但是仍然没有把已经发现 20 多年至 100 多年的铒、铽、镧、钍、铈、钇、铀、氢收入表内。根据他前后两表井然有序的共同风格，在欧洲区域本不算大、学术交流又非常活跃的情况下，估计他不会对这些元素全不知道，只是拿不准把镧、锕二系元素成员和第一周期元素氢放在什么地方合适，故采取了宁缺毋滥的严谨态度。然而回避矛盾，矛盾依然存在；望之却步，便不能再有所前进。

在元素周期表的成长过程中，迈耳是设计的形式最多的人。他 1864 年的元

素表，其形式为横像周期纵似族；他 1869 年的元素表，其形式为纵像周期横似族；同一年，迈耳为了用多种形式表达元素性质是它们原子量的函数这一观点，他又以原子量除以密度求出的原子体积为纵坐标，以原子量为横坐标，绘制了一张反映二者关系的曲线图，把它叫做《原子体积周期图》（见图 2-1）。

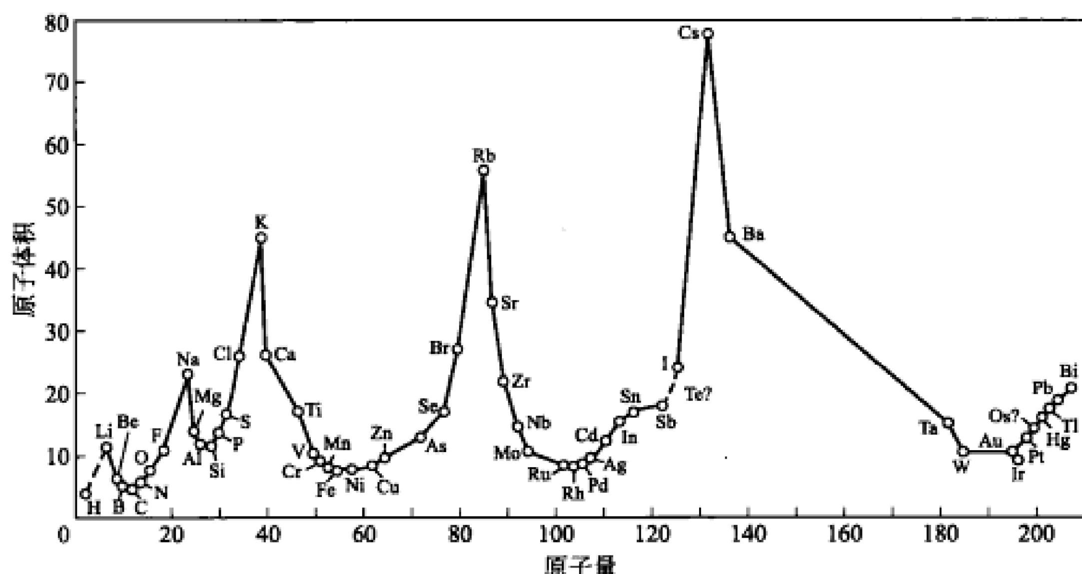


图 2-1　原子体积的周期性变化

该图共有 56 种元素（比上表多了一个作为起点的氢），用曲线连接起来后，出现了一浪更比一浪高的 5 个波峰，又伴之一波更比一波长的 5 个波谷。从波峰可以明显地看出，属于ⅠA 族元素的锂、钠、钾、铷、铯等碱性金属，依次处于每个波峰的顶端。这表明原子体积的变化也有明显的周期性。它又从另一个侧面证明，元素的物理性质也具有伴随着原子量的递增呈周期性变化的规律。

该图还表明，氢后面前两个周期的元素，都是拥有 7 个成员（在未发现ⅧA 族元素之前这是很正确的）。这与他双族式周期表的Ⅱ和Ⅲ两个纵行中都是 7 个元素正好可以相互印证。而且由此还可以证明牛兰兹的八音律表是正确的。其余周期中的元素，则全不同程度地多于 7 个成员，再一次显示出元素性质随原子量变化的周期有长有短，与他 1864 年的元素表可以相互印证。至于具体各比 7 多几个成员，还有待于新元素的发现和科学的发展。

不过，该图比起上表来，有一个令人十分不解之处：原来与镍共居一室的钴，原子量只有 58.6，为什么像得了夜游症似的，竟然飞越一座高峰又跨过一条深谷，硬要去跟原子量为 128 的碲平起平坐？

2.2 门捷列夫把周期表分为八族

1871 年，门捷列夫在《化学元素的周期性依赖关系》一文中，继续阐述他元素周期律的论点。除了 1869 年在《元素的性质和质量的关系》一文中已经提

到的 4 条，另外又提出如下 3 点。

① 性质相似的元素，它们的原子量或者是大致相同（如锇铱铂），或者是有规律地增加（如钾、铷、铯）。

② 元素按照它们的原子量排成的类（实则为族），是符合它们的化合价的。

③ 自然界分布最多的一些元素，它们不仅都有比较小的原子量，而且具有特别显著的性质。

在这篇论文中，他同时发表了两种形式迥异、内容却完全相同的元素周期表●。

第一种表（见表 2-2A）与 1869 年的元素表在形式上截然不同，不仅是有框架和无框架之分，而且更重要的是，由原来的竖像周期片断横作族，改成了横作周期或周期片断竖作族。而且，他第一个在表的最上端用罗马数字明确标出 8 个族；挨在它下面的两横行，他又第一个分别标出最高气态氢化物和最高成盐氧化物的分子通式。表左侧用阿拉伯数字标出 12 列，相当于周期或周期的片断。其中

表 2-2A　1871 年门捷列夫按族和列设计的元素周期表

列	Ⅰ族 — R_2O	Ⅱ族 — RO	Ⅲ族 — R_2O_3	Ⅳ族 RH_4 RO_2	Ⅴ族 RH_3 R_2O_5	Ⅵ族 RH_2 RO_3	Ⅶ族 RH R_2O_7	Ⅷ族 — RO_4
1	氢 H=1							
2	锂 Li=7	铍 Be=9.4	硼 B=11	碳 C=12	氮 N=14	氧 O=16	氟 F=19	
3	钠 Na=23	镁 Mg=24	铝 Al=27.3	硅 Si=28	磷 P=31	硫 S=32	氯 Cl=35.5	
4	钾 K=39	钙 Ca=40	—=44	钛 Ti=48	钒 V=51	铬 Cr=52	锰 Mn=55	铁　钴　镍　铜 Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
5	（铜） (Cu=63)	锌 Zn=65	—=68	—=72	砷 As=75	硒 Se=78	溴 Br=80	
6	铷 Rb=85	锶 Sr=87	钇 ?Yt=88	锆 Zr=90	铌 Nb=94	钼 Mo=96	—=100	钌　铑　钯　银 Ru=104 Rh=104 Pb=106 Ag=108
7	（银） (Ag=108)	镉 Cd=112	铟 In=113	锡 Sn=118	锑 Sb=122	碲 Te=125	碘 J=127	
8	铯 Cs=133	钡 Ba=137	镝 ?Di=138	铈 ?Ce=140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	铒 ?Er=178	镧 ?La=180	钽 Ta=182	钨 W=184	—	锇　铱　铂　金 Os=195 Ir=197 Pt=198 Au=199
11	（金） (Au=199)	汞 Hg=200	铊 Tl=204	铅 Pb=207	铋 Bi=208	—	—	
12	—	—	—	钍 Th=231	—	铀 U=240	—	—

● 表中钇 Yt 和碘 J 的元素符号仍不规范，规范的钇、碘的符号为 Y 和 I。

1～3列，分别相当于1、2、3周期，4和5列前后连接相当于4周期，6和7列前后连接相当于5周期，8～11列前后连接相当于6周期，12列只相当于7周期的一个片断。此表可看作现代双族式短周期表的主体部分的一种雏形。

由于连续三年没有发现新元素，他又一直没有获得已经发现铽和氦的信息，虽然该表还是原来的63种元素。但与1869年的元素表相比，却有以下7点大小不同的进步。

① 正确地标明共有8个族，在多数族中都排进了最高化合价相同的主族和副族两类元素。

② 让锰从Ⅷ族中独立出去，隶属于Ⅶ族，比过去的自己和当时的迈耳都是一种进步。

③ 由氢和锂共占相当于周期片断的一个竖行，改成了氢独占相当于周期的一个横行（列）。

④ 修正了包括镭和两个未知元素在内的25个元素的原子量，其中钛、钨、铟、铈、铒、钍、铀、铋和Ⅳ族5列的一个未知元素（—＝72），都被修正得近乎现代值；钇、钌、铑、铱、锇、镧6个元素，也被修正得接近正确值；铷、锶、铜、锌、硒、碲、铂、金和Ⅲ族4列的一个未知元素（—＝44），虽然修正得更加远离正确值，但也出入不大。

⑤ 把钇、铒、铟、锇、铂、金、汞、铊、铅等曾经"站错队"的元素，都排进了应在族的正确位置。

⑥ 除增加了一个标有原子量的未知元素（—＝100），还以短横的形式增加了命中率较大的28个未知元素。

⑦ 相同原子量的钴和镍，由原来共占一个位置，改成了各占一个位置，而且排列顺序正确。

但是，有些缺点有的改变不多，有的仍未改变，有的甚至还变得更加严重。共有以下四点。

① 钴和镍、铑和钌两对相邻元素的原子量仍然相同，只是铑和钌的原子量减少了0.4。

② 对于碲的原子量，在1869年的表中，他只是对其大于碘的原子量打上一个问号表示怀疑；但在此表中，他却主观臆断地把碲的原子量由原来的比碘大1，改成了比碘小2！

③ 他"修正"一些原子量的手段，不是完全凭借对元素样品提纯后的精确测量，而是常凭自己的老经验，对某些元素的可疑原子量，利用几个邻接元素的原子量进行修正。这导致了他对某些元素的原子量不但没有修正，反而越修越歪。比如金的原子量197本来是对的，他却"修正"成了199；铂的原子量197.4，本来就比实值195.1大，他却"修正"成198；对缺少正确四邻可供参照的铒和镧，前者修正得比实值大出11，后者修正得比实值大出41。如果他手中

有这两种元素提纯后的样品并对其亲自测量的话，就不至于修正后还与实值悬殊到这种程度。而且，正是由于他把镧的原子量由 94“修正”到 180 才强行赶走了那个原子量 180 的未知元素而迁居于此。但镧放在这里则是格格不入的，不仅原子量相去甚远，而且该处所在族元素的最高化合价均为＋4，而镧的化合价只有一个＋3。

④ 对同一纵行中主副族元素的安排，他不是把二者一左一右地分开，而是完全按照各元素所在横行（列）的序号，奇数者一律靠右，偶数者一律靠左。致使主副族的秩序比较混乱。这比起 1869 年迈耳制作的双族式元素表来，是一种明显的退步。

虽然从现在看，按照价层电子构型，应该将铜、银、金这三个ⅠB族的元素理直气壮地排到Ⅰ族中去，却让它们堂而皇之地排在了Ⅷ族，而在Ⅰ族中则让它们羞羞答答地躲进了小括弧里，好像不好理解。但是在当时，这完全符合门捷列夫将元素按化合价分族的原则。因为Ⅰ族元素的化合价应该一律为＋1，Ⅷ族元素的最高化合价虽然有的是＋8 或＋6，但也有的是＋5 或＋4，而铜、银、金的最高化合价分别为＋4、＋3 和＋5，显然它们与Ⅷ族比较接近，与Ⅰ族距离较大。不过，这比起迈耳在 1869 年制作的双族式元素表来，也是一种很大的退步。

第二种表在形式上与他 1869 年的元素表大致相同（见表 2-2B），除了把原来的六纵行改成了八纵行，又从左侧两纵行元素中减去一个钠，并在两纵行的上方标出了“典型元素”（这就是他在论文中提到的那些原子量比较小，理化性质却特别显著的元素）一个类别。作为与表 2-2A 内容完全相同的表，A 表具有的优点和缺点，它也同样存在。作为与 1869 年表 1-7 形式相同的表，它的最大改进之处，不是在两个短纵行上面增加了“典型元素”一个类别名称，而是将长纵行

表 2-2B　1871 年门捷列夫无框架式元素周期表

			钾 K=39	铷 Rb=85	铯 Cs=133	—	—
			钙 Ca =40	锶 Sr=87	钡 Ba=137	—	—
			—	钇 Yt=88?	镨 Di=138?	铒 Er=178?	—
			钛 Ti=48	锆 Zr=90	铈 Ce=140?	镧 La=180?	钍 Th=231
			钒 V=51	铌 Nb=94	—	钽 Ta=182	—
			铬 Cr=52	钼 Mo=96	—	钨 W=184	铀 U=240
			锰 Mn=55	—	—	—	—
			铁 Fe=56	钌 Ru=104	—	锇 Os=195?	—
			钴 Co=59	铑 Rh=104	—	铱 Ir=197	—
典型元素			镍 Ni=59	钯 Pd=106	—	铂 Pt=198?	—
氢 H=1	锂 Li=7	钠 Na=23	铜 Cu=63	银 Ag=108	—	金 Au=199?	—
	铍 Be=9.4	镁 Mg=24	锌 Zn=65	镉 Cd=112	—	汞 Hg=200	—
	硼 B=11	铝 Al=27.3	—	铟 In=113	—	铊 Tl=204	—
	碳 C=12	硅 Si=28	—	锡 Sn=118	—	铅 Pb=207	—
	氮 N=14	磷 P=31	砷 As=75	锑 Sb=122	—	铋 Bi=208	—
	氧 O=16	硫 S=32	硒 Se=78	碲 Te=125?	—	—	—
	氟 F=19	氯 Cl=35.5	溴 Br=80	碘 J=127	—	—	—

原来由ⅣB族打头改成了由ⅠA族打头，并依次增加了ⅡA族和ⅢB族的元素。不过，由于镧、铈、铒位置的安排失当，又多安插了一个假元素镨，致使铈以下多安插了全部没用的13个未知元素的空位，所以又使钽以下元素均错误地向右移动了一个纵行而与应在周期不符，还使放在第8纵行的钍和铀，也不便说成是第7周期成员。

尽管如此，门捷列夫在一年内推出两种形式的元素表，并对1869年表进行了多方面的改进，他这种不怕出错，在形式和内容上都力求大幅度前进的勇敢探索精神，是非常难能可贵的。

2.3 门捷列夫预言未知元素应验

1871年，门捷列夫在《元素的自然体系和运用它指明某些元素的性质》这篇论文中，针对他的八族元素表指出："在第三族和第五列的交叉点上，横排紧挨在锌的后面，应该具有一个原子量约为68的金属元素。因为该元素在纵行的同一侧紧挨在铝的下面，权且把它称之为类铝，符号用Ea表示（其中大写字母E代表类似，后面小写字母a代表铝元素符号中的第一个大写字母A）。它比铝具有较大的挥发性，有希望在光谱分析中被发现"。

在这篇论文中同时预言的，还有类硼（—=44）、类硅（—=72）和类锰（—=100），它们的符号分别用Eb、Es、Em表示（每个符号的意义均如类铝）。而且，他也对这三种未知元素的不少理化性质都做了比较具体的说明。

然而，门捷列夫这篇具有高度预见性的科学论文，当时不但没有得到世人的称赞，反而遭到了不少业内人士的冷嘲热讽。他们认为这纯属荒唐，有些科学家费九牛二虎之力才发现一两种元素，而且都是取得样品并再三提纯、仔细测量和认真实验之后，才能说出它们的性质，你门捷列夫只凭文字分析、简单推理和笔头演算就妄言未知元素的性质，岂不是痴人说梦？以至于连门氏的授业老恩师齐宁都劝他莫再想入非非、不务正业，要踏踏实实地多做些针对实物的研究工作。

不过，是金子总会发光的。时间老人的脚步只向前移动了四度春秋，幸运之神就光顾到了门捷列夫身上。1875年9月20日，法国科学院首先传来了喜讯：化学家布瓦博德朗（P. E. L. de Boisbaudran，1838—1912）在与铟共生的闪锌矿中，发现了一种和铝性质相似的新元素，命名为镓，并披露了它的一些基本性质。门捷列夫获悉后十分高兴，觉得多方面都跟自己预言的类铝性质符合得很好，只有比重[1]一项差别比较大。于是，他在向布瓦博德朗寄发的祝贺信中说："你发现的镓，就是我在4年前预言的类铝。它的比重不应该是4.7，而应该在5.9～6.0之间。估计你的样品可能不太纯，请您重新提纯后再测量一下。"开

[1] 比重指物质的重量和4℃时同体积纯水的重量的比值。

始，布瓦博德朗颇感不以为然，但是冷静思考之后，还是按门捷列夫的话去做了。结果，再测得的比重为5.941，果然落在了5.9～6.0之间。这时他对门捷列夫又是惊奇又是赞叹，佩服不已，于是马上回信也向门捷列夫表示祝贺。并说“镓元素的发现，为阁下的元素周期律提供了最好的验证”。

那么，门捷列夫预言的类铝性质与布瓦博德朗发现的镓性质，二者的全部情况到底符合得怎样呢？请看表2-3A。

表2-3A 类铝和镓的性质比较

类铝(Ea)性质	镓(Ga)性质
1. 原子量68	1. 原子量69.72
2. 金属比重5.9～6.0	2. 金属比重5.941
3. 单质具有较低的熔点	3. 单质熔点为29.75℃
4. 常温下在空气中不氧化	4. 加温至红热时缓慢氧化
5. 能使沸腾的水分解	5. 高温下使水分解
6. 能生成矾，但不如铝那样容易	6. 形成分子式为 $NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的矾
7. 三氧化物很容易还原成金属	7. 三氧化镓在氢气流中可还原成金属镓
8. 比铝更容易挥发，可望在光谱分析中发现	8. 镓是用光谱分析发现的

消息一传开，引起了整个学术界的轰动。昔日销路不畅的门捷列夫元素表和有关论文，在整个欧洲一下子变成了供不应求的抢手货。尤其是在当时的化学界，人人都以先睹为快。门捷列夫同时还得到了马列主义的奠基人之一恩格斯（F. Engels，1820—1895）的高度评价：“门捷列夫不自觉地应用黑格尔（G. W. F. Hegel，1770—1831）量变到质变的规律，完成了科学上的一个勋业。这个勋业可以跟勒维叶（U. J. J. Leverrier，1811—1877）计算出尚未发现的海王星的轨道的勋业相提并论。”

在门捷列夫的《元素的自然体系和运用它指明某些元素的性质》发表8年后，又一个新发现的元素跑来为他的预言作证。1879年，瑞典化学家尼尔松（L. E. Nilson，1840—1899）发现钪并测出它的性质后，马上就意识到这就是门捷列夫预言的类硼。于是在关于发现钪的报道中说：“毫无疑问，俄国化学家的见解如此明显地被证实了。门捷列夫不仅预言了他命名的元素的存在，还预先例举了它们的性质。”尼尔松为什么对这位俄国化学家如此心悦诚服呢？看过表2-3B就可知道二者性质相符到何种程度。

表2-3B 类硼和钪的性质比较

类硼(Eb)性质	钪(Sc)性质
1. 原子量约44	1. 原子量43.79
2. 比重约3.0	2. 比重3.0
3. 金属不挥发	3. 金属挥发性差
4. 高温下使水分解	4. 沸腾时使水分解
5. 形成碱性氧化物 Eb_2O_3	5. 形成碱性氧化物 Sc_2O_3
6. Eb_2O_3 的比重约为3.5，不溶于水	6. Sc_2O_3 的比重3.864，不溶于水
7. Eb_2O_3 很难形成硫酸盐	7. Sc_2O_3 能形成复盐 $3K_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3$

门捷列夫预言的第三次应验是在1886年，德国分析化学家温克列尔(C. A. Winkler，1838—1904)发现锗并测出了它的一些基本性质。因与门捷列夫预言的类硅符合得很好，他便充满敬意地立即致信说："为您天才工作的又一次胜利向您祝贺。锗的发现又一次证明了您关于元素周期律学说的完全无误，它辉煌地扩大了化学的眼界，它使人们在认识领域内向前迈出了伟大的一步。"

门捷列夫预言的类硅性质与锗符合的情况，请看表2-3C。

表2-3C 类硅和锗的性质比较

类硅(Es)性质	锗(Ge)性质
1. 原子量约72	1. 原子量72.6
2. 比重5.5	2. 在20℃时比重5.35
3. 是易熔性金属，在强热下挥发	3. 金属在960℃左右熔化，在更高温度时挥发
4. EsO_2 比重约4.7	4. GeO_2 18℃时比重4.703，为两性
5. $EsCl_4$ 比重接近1.9，应为液体，约在90℃沸腾	5. $GeCl_4$ 18℃时比重1.88，液体在83℃时沸腾
6. 存在不稳定的氢化物	6. 有容易分解的四氢化锗 GeH_4
7. 存在有机金属化合物	7. $Ge(C_2H_5)_4$ 为有机锗化物

门捷列夫在1871年预言的4种未知元素，在15年内被一而再、再而三地连续证实了，并且预言的性质与新元素的实测性质都符合得很好，很快就得到了全世界的普遍承认。他的著作和周期表被翻译成多种文字发行。人们再也不把千差万别的各种元素看做是杂乱无章和彼此孤立的，它们正像门捷列夫说的那样，是一种具有内在联系的统一体——元素体系。这也使人们对物质世界的统一性和量变形成质变的规律有了进一步的认识。

2.4 门捷列夫的奇数元素和偶数元素

1879年，在没有得知尼尔松发现钪之前，门捷列夫修改了他在1871年制作的第二种元素表。此表只增加了自己预言的类铝——镓，仍没有再补充别的新发现元素——氦和钬，但在形式上做了两方面较大的改动（见表2-4）●。

(1) 把1871年无框架式周期表的纵似周期横作族，改成了横似周期纵作族。整个表由纵式基本上变成了横式，只是高居于右上角的9个"典型元素"不太协调。但是，它比起前一种表来却有了很大的进步，如果说彼表是进入现代单族式长周期表的一种胚胎阶段的话，那么此表就已经具有了现代单族式长周期表的一种雏形。只要在此基础上再将典型元素的Ⅰ族成员移至偶数元素Ⅰ族成员上方，把典型元素Ⅱ族的铍和奇数元素Ⅱ族的镁，一同移至偶数元素Ⅱ族成员的上方，那么，就展现出了现代单族式长周期表主体部分的大致轮廓。只不过有几个f区元素，根据化合价的对应情况，还分别杂居于偶数元素的Ⅲ族、Ⅳ族和Ⅵ族之中而已。

● 表中钇Yt和碘J的元素符号仍然没有改成规范的Y和I。

表 2-4　门捷列夫 1879 年的无框架式元素周期表

偶数元素							Ⅷ			典型元素 / 奇数元素						
										Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
										氢 H						
										锂 Li	铍 Be	硼 B	碳 C	氮 N	氧 O	氟 F
										钠 Na						
Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ			Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
										—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—				—	镁 Mg	铝 Al	硅 Si	磷 P	硫 S	氯 Cl
钾 K	钙 Ca	—	钛 Ti	钒 V	铬 Cr	锰 Mn	铁 Fe	钴 Co	镍 Ni	铜 Cu	锌 Zn	镓 Ga	—	砷 As	硒 Se	溴 Br
铷 Rb	锶 Sr	钇 Yt	锆 Zr	铌 Nb	钼 Mo	—	钌 Ru	铑 Rh	钯 Pd	银 Ag	镉 Cd	铟 In	锡 Sn	锑 Sb	碲 Te	碘 J
铯 Cs	钡 Ba	镧 La	铈 Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	铒 Er	镝 Di?	钽 Ta	钨 W	—	锇 Os	铱 Ir	铂 Pt	金 Au	汞 Hg	铊 Tl	铅 Pb	铋 Bi	—	—
—	—	—	钍 Th	—	铀 U	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

（2）将原来全表只分为典型元素和非典型元素两部分，改成了典型元素、奇数元素、偶数元素和Ⅷ族 4 部分；而且又让前三部分各包括 7 个族，还在典型元素中增加了一个钠。

所谓奇数元素和偶数元素中的“奇”和“偶”，既非现代元素表中周期数的单与双，又不是原子序数的单与双，而是 1871 年门捷列夫第一种元素表中“列”之序数的单与双。凡居于单数列者就是奇数元素，凡居于双数列者就是偶数元素。这对于元素周期表的发展并没有起到什么积极的作用，只不过是门捷列夫在元素周期表的创立上长期进行多种探索的一段历史轨迹。

该表的最大缺点就是以短横形式给未知元素留下的空位过滥，起码奇、偶元素上面留的 15 个空位和中间相连续的 13 个空位都是永远没有主人入住的“闲宅”。这比起他当年给出原子量的 4 个未知元素 100%的正确来，构成了十分显著的反差。

2.5 首辟镧系的汤姆生塔式周期表

1894 年，在全世界共发现 76 种元素之际，英国物理学家汤姆生（J. J. Thomson，1856—1940）用 70 种元素，制作了一种别开生面的宝塔式元素周期表（见表 2-5A）[1]。为了顺应国人的习惯，也为了更加清晰，本书除了把原表的纯元素符号配上中文名称，又把按原子量递增的顺序排列做了一下方向上的改变——由从右至左改成了从左至右。而且，在上下元素的正向或斜向连接上，无论是用实线、用虚线（点）还是用断线，由原来的多数未分主副族，改成了无论正向、斜向，同一主族的元素都用实线连接，同一副族的元素都用虚线连接，同一个族序的主副族元素都用断线连接，权且称为中式的汤姆生塔形周期表，见表 2-5B。

[1] 表中铽和铥的元素符号 Trb 和 Thu 不规范，规范的符号应该是 Tb 和 Tm。

表 2-5A　汤姆生宝塔式元素周期表

H 1

Li 7 ·· 23 Na
Bc 9 ·· 24 Mg
B 11 ·· 27 Al
C 12 ·· 28 Si
N 14 ·· 31 P
O 16 ·· 32 S
F 19 ·· 35.5 Cl

K 39 ·· 85 Rb
Ca 40 ·· 87 Sr
Sc 44 ·· 89 Y
Ti 48 ·· 91 Zr
V 51 ·· 94 Nb
Cr 52 ·· 96 Mo
Mn 55 ·· — —
Fe 56 ·· 102 Ru
Co 59 ·· 103 Rh
Ni 59 ·· 107 Pd
Cu 63 ·· 108 Ag
Zn 65 ·· 112 Cd
Ga 69 ·· 114 In
Ge 72 ·· 119 Sn
As 75 ·· 120 Sb
Se 79 ·· 125 Te
Br 80 ·· 127 I

Cs 133
Ba 137
La 138
Ce 140
Nb 141
Pr 144
— —
Sm 150
— —
Gd 156
Trb 160
— —
Er 166
— —
Thu 171
Yb 173
— —
— —
Ta 183
W 184
— —
Os 191
Ir 193
Pt 195
Au 197
Hg 200
Tl 204
Pb 207
Bi 209
— —
— —

汤姆生的宝塔式周期表，对门捷列夫 1879 年标示奇偶的周期表既有明显的继承性，更有明显的进步，主要表现为以下三大优点。

（1）表中的 6 个周期、7 个主族和 8 个副族，排列得都完全正确，比起奇数元素和偶数元素有了质的飞跃，不仅清楚地显示了表中的周期有长短之分，而且还让人们看到了从第二周期开始，就呈现出每过两个周期长度就发生变化的规律。它反映的正副族和周期，正确性、全面性和明晰性都是空前的。到此为止，也只有它才有资格称得上是真正意义上的元素周期表。

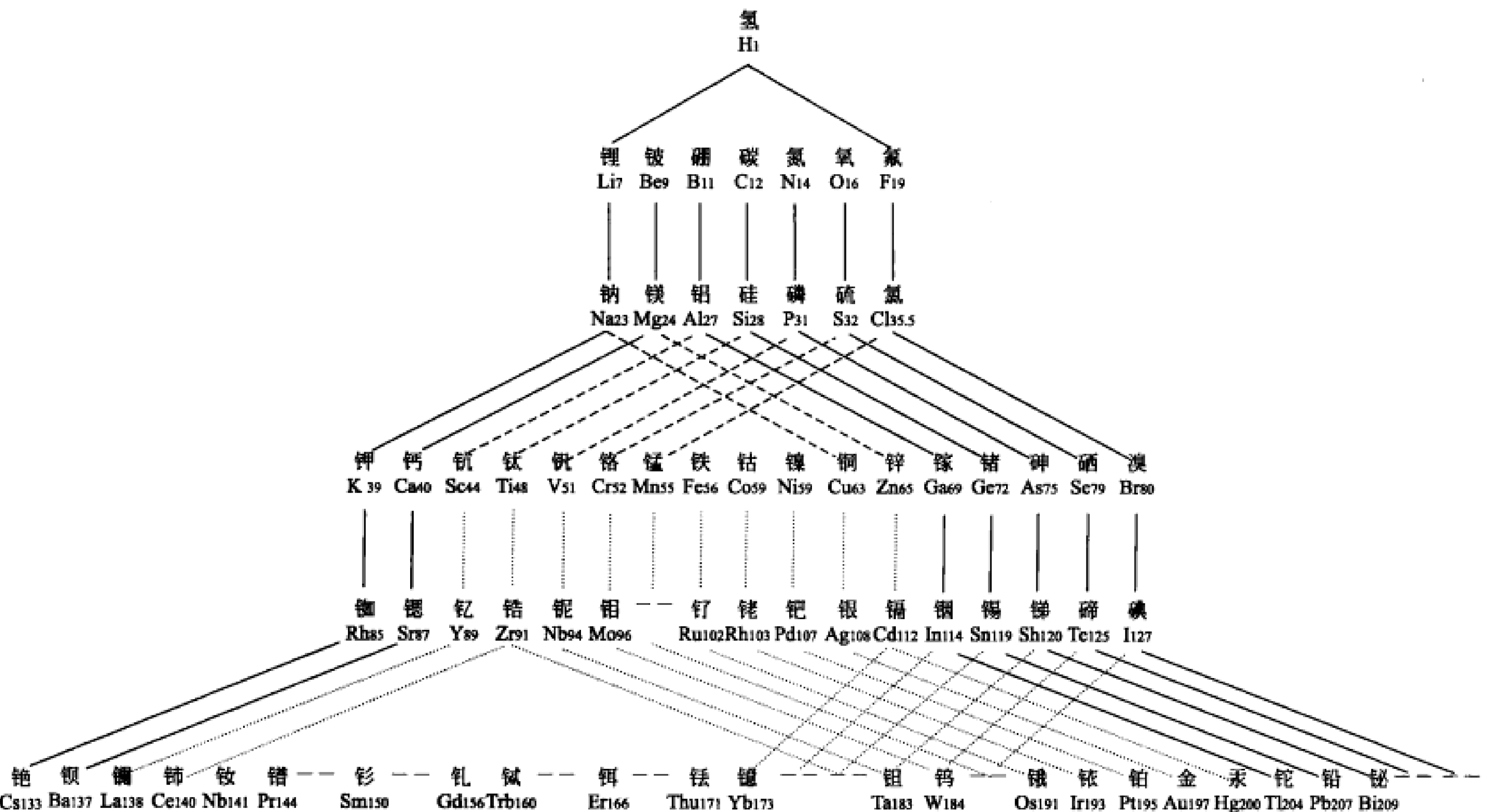
（2）该表不仅形式独特、美观，给人以立体感，而且蕴含着两种周期表的形式。从副族元素放在ⅡA 族和ⅢA 族之间看，含有现代周期表中单族式长表的形式；从镧系元素放在ⅡA 族和ⅢB 族之间看，又含有现代周期表中单族式超长表的形式。同时，他还独具慧眼地开了把镧系元素集中放在一起的先河，既彻底扭转了过去有些元素表中那种对此不知所措而造成的混乱局面，而且也为未来的长式周期表给镧、锕二系另立门户奠定了基础。

（3）给未知元素留下了 10 个空位置，在数量上百分之百的正确，这是难能可贵的。

汤姆生宝塔式周期表的缺点也有三条。

（1）在原子量测定水平和单质分离技术都已相当高的情况下，不应再让钴和

表 2-5B 中式的汤姆生塔形周期表



镍拥有相同的原子量，更不该让碲的原子量小于碘。这二者仍停留在门捷列夫1871年的水平上，实在是受门捷列夫“原子量决定元素性质”理论的约束太严重了，以致既束缚了思想不再有异议，又束缚了手脚不再重做实验。

（2）本表的镧系元素中，镨与钕因测错了原子量颠倒了位置；铒本应与铥挨在一起，却占了未发现元素钬的位置。

（3）镉和镱之间、锆和铈之间的两条连线是不正确的、多余的，因为每对元素二者所在族的族序不一致；钇与镱右边的未知元素（镥）之间需要增加一条连线，因为它跟钇与镧之间的连线同功，它们共同表示两个元素及其之间的所有成员都属于钇所在的ⅢB族，只是未知的镥元素不属于镧系而只属于稀土罢了。

另外，该表还有一点令作者和读者都感到遗憾的美中不足之处。很可能汤姆生也像迈耳一样，虽然才气有余，但是勇气不足，致使钍和铀已经分别发现了66年和107年之久，竟没有在周期表上为它们谋得一席之地。

不过，这些缺点与优点比起来，只是白璧微瑕而已。

2.6 拉姆赛全力推出惰性气体族

1894年，英国化学家拉姆赛（W. Ramsay，1852—1916）与瑞利（J. W. S. Rayleigh，1842—1919）二人共同发现氩后，次年他又单独在地球环境中发现了氦（27年前天文学家首先在太阳日珥的光谱中发现了氦）。他认真测定了二者的原子量，氦为4.2，氩为39.2；又细心地研究了它们的化学性质，都是很不活泼的惰性气体，接着就想把二者排入元素周期表中。

按原子量从小到大的顺序排列，氦应该排在周期表中氢和锂两个元素之间，这是没有疑问的。但是，应该把它放在哪一族呢？除了刚发现的氩，它跟从前发现的任何元素的化学性质都不一样。拉姆赛仔细审视了一下周期表的每一个族及其成员的原子量，发现无论是在氢和锂、氟与钠、氯与钾之间，还是在溴与铷、碘与铯之间，这些前后相邻两元素的原子量之差，都超过了一般前后相邻两元素原子量1～3的差值。于是他认为，元素周期表中应该在此增加一个新族——惰性气体族。他便暂时让氦和氩作为该族成员的代表。并把这种想法写信告诉了瑞利。

可是，当1896年拉姆赛真正动手按照原子量递增的顺序要安排氩元素时，却遇到了一个棘手的问题：因为氩的原子量为39.2，若按传统做法把它放在原子量为39.1的钾元素后面，那就必然与早就居于此处的ⅡA族元素钙发生“房产纠纷”；而且更重要的是，真要如此排列，氦和氩就不能成为同一个族的元素了。而族却是标志着元素性质基本相似的纵向序列。于是拉姆赛就决定打破常规，毅然把原子量较大的氩放在了原子量较小的钾之前。表2-6就是他将惰性气体一族安排在周期表中与当今卤素族和碱金属族相对应的位置。

表 2-6　1896 年惰性气体族在周期表中的位置

氢	H	1.01	氦	He	4.2	锂	Li	7.0
氟	F	19.0		?		钠	Na	23.0
氯	Cl	35.5	氩	Ar	39.2	钾	K	39.1
溴	Br	79.0		?		铷	Rn	85.5
碘	I	126.0		?		铯	Cs	132.0
?		169.0		?		?		170.0
?		219.0		?		?		225.0

不过，这个表只反映惰性气体一族发现的缘由，以及各成员与前后两族成员的承接关系；并非是从拉姆赛制定的元素周期表中选取的部分。因为只有前两格内左右相对的两元素同属于一个周期，后两格内前后相对的两元素都不属于同一个周期。该表的最大功劳，就是为元素周期表增设了一个新族。虽然拉姆赛给出的未知元素空位，倒数第二横行是多余的，但是，他随后在《周期表和惰性气体的发现》一文中的预言，却是相当正确的。文中写道："在氦和氩之间还存在一个原子量为 20 的新元素，它的性质就像氦和氩一样不活泼。"而且"在氩下面还有两个未知元素，原子量分别为 82 和 129。"

拉姆赛比门捷列夫更技高一筹，他不仅为元素周期表增设了一个族，预言了该族中尚未发现的元素及其性质和原子量，而且不用长期坐等别人的发现来验证，而是在 1898 年一年之内，便亲自发现了他预言的三种新元素——氖、氪、氙。因此，他荣获了 1904 年的诺贝尔化学奖。1908 年，他又参与发现了惰性气体的第六个元素——氡。至此，每一个惰性气体元素的发现，都闪耀着他的智慧之光。

2.7 瓦尔克的竖式双八族长周期表

截止到 19 世纪末，全世界共发现了 83 种元素。1901 年，英国物理学家瓦尔克（F. D. Walker，1863—1935）在门捷列夫 1879 年周期表的基础上，经过一番改造，又增加了拉姆赛新设立的惰性气体族，制作了一种包括 70 个成员的竖式双八族长周期表。此表实际上就是现代单族式长周期表的主体部分正面朝向镜子，然后再向左转 90°从镜中看到的那个样子（见表 2-7）。

该表比起前人的周期表来，进步最大之处是他同时创造了四个第一。

（1）第一个用阿拉伯数字标明全表共有两种类别的八族，即有 8 个主族、8 个副族。虽然他没有具体标明哪八族是主族，哪八族是副族，但除去混杂在其间的镧、铈、镱、钍、铀五个元素，它已经就是现代单族式长周期表主体部分的一种竖置形式——把 s 区、d 区和 p 区元素，平行排列成了长短不一、错落有致的 18 行。

（2）第一个用罗马数字明确标出 7 个周期，比门捷列夫的列有了质的进步；并显露出了特短周期、短周期和长周期的清晰轮廓。只可惜仅 Ⅰ 周期中的氢和氦与 Ⅶ 周期中的钍和铀是对的，其余元素的所在周期都像写错了门牌号码，把本来

表2-7　1901年瓦尔克的竖式双八族长周期表

		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	
1		锂 Li	钠 Na	钾 K	铷 Rb	铯 Cs	…	…	
2		铍 Be	镁 Mg	钙 Ca	锶 Sr	钡 Ba	…	…	
3				钪 Sc	钇 Yt	镧 La	镱 Yb		
4				钛 Ti	锆 Zr	铈 Ce		钍 Th	偶数元素
5				钒 V	铌 Nb		钽 Ta	…	
6				铬 Cr	钼 Mo	…	钨 W	铀 U	
7				锰 Mn	…	…	…	…	
8				铁 Fe	钌 Ru	…	锇 Os		
				钴 Co	铑 Rh	…	铱 Ir		过渡元素
				镍 Ni	钯 Pd	…	铂 Pt		
1				铜 Cu	银 Ag	…	金 Au		
2				锌 Zn	镉 Cd	…	汞 Hg		
3		硼 B	铝 Al	镓 Ga	铟 In	…	铊 Tl		
4		碳 C	硅 Si	锗 Ge	锡 Sn	…	铅 Pb		
5		氮 N	磷 P	砷 As	锑 Sh	…	铋 Bi		奇数元素
6		氧 O	硫 S	硒 Se	碲 Te	…	…		
7	氢 H	氟 F	氯 Cl	溴 Br	碘 I	…	…		
8	氦 He	氖 Ne	氩 A	氪 Kr	氙 Xe	…	…		
	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ		

属于Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ周期的成员，分别将它们标上了Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ周期的号码；把Ⅵ周期的成员却分散到了Ⅴ、Ⅵ两个周期之中。

（3）第一个在硼到第 7 个周期的最后一个元素之间画上一条连线。被此线分割和分布在此线以下的元素都是非金属元素，处于此线以上的元素都是金属元素。后来经过改进，将这条斜向直线，变成了一条不再把元素名称分割的阶梯式曲线。

（4）第一个为ⅧB 族元素挂上“过渡元素”的标签。这里的所谓“过渡”，很明显，在当时他是指由偶数元素向奇数元素的过渡，后来却歪打正着地显示出该族元素在长式周期表中，是从亲氧元素到亲硫元素的一种过渡。

该表的最大缺点，是受门捷列夫 1879 年元素表的影响太重，表现在以下 4 点。

(1) 名义上是按原子量递增顺序排成的元素周期表，却没有给出原子量。

(2) 虽然把门捷列夫的典型元素均正确地归入了应在的族中，但全表仍用奇数元素和偶数元素进行毫无意义的划分。

(3) 全盘接受了门捷列夫1879年元素表倒数第三行中的多余空位。

(4) f区元素的归属，仍然还像门捷列夫的周期表那样处于混乱状态，尤其是对镧、铈、钍、铀的安排，完全跟门捷列夫一样。这比起1894年汤姆生的塔式周期表来，是一种退步。

不过，瓦尔克也并非都是因袭门捷列夫的做法，他是想采用各家之长。比如对于氢位置的安排，他就没有遵循门捷列夫把氢一直放在ⅠA族的惯例，而是采取了拉姆赛的做法，把氢放在了ⅦA族，才使非金属元素，无一例外的全处于表左下方的虚线三角形内。

所以，此表还有两个明显与门捷列夫1879年元素表无关的缺点。

(1) 他用罗马数字作为7个周期的序号，但在表下方却有两个罗马数字Ⅰ。而且，除了氢和氦、Ⅶ族及Ⅵ族的部分成员是正确的，其余几族（钍和铀除外）都是错误的，均与它们的应在周期序数少1。

(2) 用两个大小不同的方框，围住了大部分副族和小部分主族元素，除了添乱，看不出有什么积极意义。

2.8 布拉乌勒尔对双族式短周期表的发展

1902年，镧系中的13种稳定元素早已全部“缉拿归案”，只有一个放射性元素钷，因其具有特殊本领暂时“逍遥法外”。这时，前捷克斯洛伐克化学家布拉乌勒尔（B. Brauner，1855—1935），在门捷列夫1871年8族12列元素表的基础上加以改进，制成了一种包括75种元素的双族式短周期表（见表2-8）❶。

该表比起门捷列夫的双族式短周期表有四大发展。

(1) 增加了惰性气体一族，不过当时因发现惰性气体不与任何元素发生作用，认为它们化合价一律为零，所以他首先把这一族定为“0”（零）族，并把其成员全放在各周期的最前面。

(2) 跟汤姆生一样也认识到了镧系元素的特殊性，但他却另辟蹊径，不仅一改过去一个格只放一个元素的惯例，给他当时知道的从铈到镱7个元素报了一个“集体户口”，全放在了Ⅳ族与8列相交叉的一个格子里；而且因其太拥挤，又在周期表的下面以注的形式，列出它们的花名册及其原子量。这已成为现代双族式短周期表在主体部分之下，又以两个横行列出镧、锕二系的一种胚胎形式，是双族式短周期表发展中的重要进程。

---

❶ 表中氩的元素符号A不规范，规范的符号应是Ar。

表 2-8　布拉乌勒尔的双族式短周期表

族 / 氢化物分子式 / 氧化物分子式 / 列	0族	Ⅰ族	Ⅱ族	Ⅲ族	Ⅳ族	Ⅴ族	Ⅵ族	Ⅶ族	Ⅷ族
氢化物分子式	—	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	
氧化物分子式		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
1		氢 H 1.008							
2	氦 He 4.0	锂 Li 7.03	铍 Be 9.1	硼 B 11.0	碳 C 12.0	氮 N 14.01	氧 O 16.0	氟 F 19.0	
3	氖 Ne 20.0	钠 Na 23.05	镁 Mg 24.36	铝 Al 27.1	硅 Si 28.4	磷 P 31.0	硫 S 32.06	氯 Cl 35.45	
4	氩 A 39.9	钾 K 39.14	钙 Ca 40.1	钪 Sc 44.1	钛 Ti 48.1	钒 V 51.2	铬 Cr 52.1	锰 Mn 55.0	铁 钴 镍 铜 Fe 55.9 Co59.0 Ni58.7 Cu63.6
5		铜 Cu 63.6	锌 Zn 65.4	镓 Ga 70.0	锗 Ge 72.5	砷 As 75.0	硒 Se 79.2	溴 Br 29.96	
6	氪 Kr 81.8	铷 Rb 85.5	锶 Sr 87.6	钇 Y 89.0	锆 Zr 90.6	铌 Nb 93.7	钼 Mo 96.0		钌 铑 钯 银 Ru101.0 Rn103.0 Pb106.5 Ag107.93
7		银 Ag 107.93	镉 Cd 112.4	铟 In 115.0	锡 Sn 119.0	锑 Sb 120.2	碲 Tc 127.6	碘 I 126.97	
8	氙 Xe 128.0	铯 Cs 132.9	钡 Ba 137.4	镧 La 138.9	Ce—Yb★ 140.25—173.0	钽 Ta 181.0	钨 W 184.0		锇 铱 铂 金 Cs191.0 Ir193.0 Pt194.8 Au197.2
9		金 Au 197.2	汞 Hg 200.0	铊 Tl 204.1	铅 Pb 206.9	铋 Bi 208.0			
10					钍 Th 232.5	铀 U 238.5			

★这里放置铈 Ce140.25，镨 Pr140.5，钕 Nd143.6，钐 Sm150.3，铽 Tb160.0，铒 Er166.6，镱 Yb173.0 以及其间某些未知元素。

(3) 氩和钾、钴和镍、碲和碘这三对元素中，虽然原子量前一个元素都比后一个因素大，而且他给出的氩的原子量更接近正确值，也比钾的原子量大出更多，但是为了服从同一族元素性质的相似性，宁可一再破坏通常按原子量递增排列元素的顺序。在这方面，他比门捷列夫和迈耳都表现出了坚定性。

(4) 把门捷列夫表的 8 列和 10 列合并，而且还将因此出现的空位和只有空位的 9 列全部取消，从而把 11 列和 12 列分别改成 9 和 10 列。使表格变得比较紧凑而且更有规律性。

但是，该表也存在着以下五个缺点。

(1) 把 0 族放在了Ⅰ族的前面，虽然按照自然数列比较规律，两族元素的原子量按递增排列也可以衔接，但是 0 族各元素的应在周期却因此全排错了位置。

(2) 把氦和氢没有安排在同一个类似周期的列内，这一点不如瓦尔克正确。

(3) 把铜、银、金三元素同时放进了Ⅰ族和Ⅷ族，这就仍停留在门捷列夫 30 年前的错误水平上。

(4) 主副族安排的无序性，也跟门捷列夫 1871 年双族表安排的大致相同。

(5) 本应把镧系当时的已知成员，都和镧一样全放在Ⅲ族，却绝大部分放在了Ⅳ族，虽然铈、钕、镨、钕的最高化合价都是 4 价，但是钐、铒、镱的最高化合价却全为 3 价。不过，在没有发现元素原子的价层电子结构以前，这种少数服从多数 (3∶4) 的做法，也是可以理解的。

2.9 维尔纳首创单族式特长周期表

进入 20 世纪的头几年一直没有发现新元素，1905 年仍然只有 83 种元素。这时的瑞士化学家维尔纳 (A. Werner，1866—1919)，吸取了汤姆生宝塔式周期表的优点，又发扬了瓦尔克立式周期表的长处，第一个制作了一种包括 81 个元素的单族式特长周期表 (见表 2-9)[●]。只是他既没有标明族，又没有标明周期。

该表瑕瑜互见，但瑕不掩瑜。主要有以下特点。

(1) 他不仅把已知元素正确地排列成长短不一、但却很有规律的 7 个周期。而且在第 7 周期中仅有 4 个已发现元素的情况下 (对于该表因无铀仅有 3 个)，就预见到了它与第六周期等长。美中不足的是，在第 6、第 7 两个周期的镧、锕二系中都给未知元素多留了一个空位。

(2) 展示了元素周期表拥有 s、f、d、p 4 个区的全貌，只可惜他把属于ⅡA族的铍和镁，错误地安放在ⅡB族的头上，则退步到了门捷列夫 1871 年无格式散表的水平。

● 该表不规范的元素符号多至 7 个：氟 Fl、氩 A、氙 X、碘 J、铟 Jn、铥 Tu、钐 Sa，规范的元素符号应该是氟 F、氩 Ar、氙 Xe、碘 I、铟 In、铥 Tm、钐 Sm。

表 2-9 维尔纳的单族式特长元素周期表

氢 H 1.008																																氦 He 4.00
锂 Li 7.03																										铍 Be 9.1	硼 B 11.0	碳 C 12.0	氮 N 14.4	氧 O 16.00	氟 Fl 19.0	氖 Ne 20.0
钠 Na 23.05																										镁 Mg 24.36	铝 Al 27.1	硅 Si 28.4	磷 P 31.0	硫 S 32.06	氯 Cl 35.45	氩 A 39.9
钾 K 39.15	钙 Ca 40.1																钪 Sc 44.1	钛 Ti 48.1	钒 V 51.2	铬 Cr 52.1	锰 Mn 55.0	铁 Fe 55.9	钴 Co 59.0	镍 Ni 58.7	铜 Cu 63.6	锌 Zn 65.4	镓 Ga 70.0	锗 Ge 72.0	砷 As 75.0	硒 Se 79.1	溴 Br 79.96	氪 Kr 81.12
铷 Rb 85.4	锶 Sr 87.6																钇 Y 89.0	锆 Zr 90.7	铌 Nb 94.0	钼 Mo 96.0		钌 Ru 101.7	铑 Rh 103.0	钯 Pd 106.0	银 Ag 197.93	镉 Cd 112.4	铟 Jn 114.0	锡 Sn 118.5	锑 Sb 120.0	碲 Te 127.6	碘 J 126.95	氙 X 128.0
铯 Cs 133.0	钡 Ba 137.4	镧 La 138.0	铈 Ce 140.0	钕 Nb 143.6	镨 Pr 140.5			钐 Sa 150.3	铕 Eu 151.79	钆 Gd 156.0	铽 Tb 160.0	钬 Ho 162.0	铒 Er 166.0		铥 Tu 171.0	镱 Yb 173.0			钽 Ta 183.0	钨 W 184.0		锇 Os 191.0	铱 Ir 193.0	铂 Pt 194.8	金 Au 197.2	汞 Hg 200.3	铊 Tl 204.1	铅 Pb 206.9	铋 Bi 208.5			
	镭 Ra 225.0	Laα ?	钍 Th 232.5												锕 Ac ?													Pbα ?	Biα ?	Teα ?		

（3）对原子量前大后小的钴和镍、氩和钾、碲和碘三对元素的位置安排得完全正确，但是把镨和钕颠倒过来排列不妥当。

（4）在第7周期中，他仿效门捷列夫以"类某"的形式表示四个未知元素，也均放在了与其相对应的元素下面，它们依次为类镧（Laα）、类铅（Pbα）、类铋（Biα）和类碲（Teα）；但是其中的类镧就是已经发现并进入该表的锕（Ac），只因他不知其原子量而在其元素符号下面打了一个问号，满怀狐疑地把它放在了钍的下面。

2.10 门捷列夫再次制作两种形式的周期表

门捷列夫这位化学博士在1895年担任国家度量衡局局长之后，依然一如既往地对化学元素周期表的成长竭心尽力，在全世界共发现了83种元素的1906年，他在《化学原理》一书第8版中又像1871年那样，制作了两种形式不同的元素周期表（见表2-10A和表2-10B）[1]。其中A表是有框架的表格，题名为《元素按族和类的周期系》；B表是无框架的散表，题名为《化学元素和它们原子量的周期性》。

门捷列夫对元素周期表形式的关注，主要表现在族和列的安排，以及元素的其他分类和附加成分上。其表现既有积极探索、勇于创新的一面，又有故步自封、裹足不前的一面。他的有框架式周期表，1871年表（表2-2A）和1906年表大致上都是横似周期纵作族的双族式短周期表的主体部分。二者最大的不同有三：一是后表除在左侧安排了新增加的一个0族，就是把前表安排在Ⅰ、Ⅷ两个族中的ⅠB族成员调换了一下形式，由原来Ⅰ族中的铜、银、金用小括弧括起来，改变成把Ⅷ族中的铜、银、金用小括弧括起来；二是把各族的最高成盐氧化物和最高气态氢化物的分子通式，从表的上面移到了表的下面。三是由每列各占一个横行，改成了除12列仍为一列一横行外，其余都是2～3列共占一个横行。这就造成了列之内容和归属上的混乱现象：把仍为周期片断的12列，内含4周期元素的4、5列和内含5周期元素的6、7列均各放进一个横行；把内含6周期元素的8～11列由4横行变成两横行，但把每列各为一个周期的1～3列却全放在一个大横行内。他的无框架式周期表，1871年表（表2-2B）和1906年表大致上都是纵似周期横作族的单族式竖向长周期表的主体部分。二者的最大不同，后者除在上下方都安排了一个新增加的0族外，就是又将前表中非典型元素分为两类：Ⅷ族和上面的Ⅰ至Ⅶ族的全部成员以及0族的部分成员，都被命名为偶数列元素，铜、银、金以下都被命名为奇数列元素。

在两种形式的表中，1906年表均与1871年表一样，仍然还将镧、锕二系部

---

[1] 表中碘和钇的元素符号J和Yt仍不规范，规范的符号为I和Y。

表 2-10A　元素按族和类的周期系

列	元素族								
	0	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ
1	—	氢 H=1.008	—	—	—	—	—	—	
2	氦 He=4.0	锂 Li=7.03	铍 Be=9.1	硼 B=11.0	碳 C=12.0	氮 N=14.01	氧 O=16.00	氟 F=19.0	
3	氖 Ne=19.9	钠 Na=23.05	镁 Mg=24.36	铝 Al=27.1	硅 Si=28.2	磷 P=31.0	硫 S=32.06	氯 Cl=35.45	
4	氩 Ar=38	钾 K=39.15	钙 Ca=40.1	钪 Sc=44.1	钛 Ti=48.1	钒 V=51.2	铬 Cr=52.1	锰 Mn=55.0	铁　钴　镍　(铜) Fe=55.9 Co=59 Ni=59 (Cu)
5		铜 Cu=63.6	锌 Zn=65.4	镓 Ga=70.0	锗 Ge=72.5	砷 As=75	硒 Se=79.2	溴 Br=79.25	
6	氪 Kr=81.8	铷 Rb=85.5	锶 Sr=87.6	钇 Yt=89.0	锆 Zr=90.6	铌 Nb=94.0	钼 Mo=96.0	—	钌　铑　钯　(银) Ru=101.7 Rh=103.0 Pd=105.5 (Ag)
7		银 Ag=107.93	镉 Cd=112.4	铟 In=115.0	锡 Sn=119.0	锑 Sb=120.2	碲 Te=127	碘 J=127	
8	氙 Xe=128	铯 Cs=132.9	钡 Ba=137.4	镧 La=138.9	铈 Ce=140.2	—	—	—	—
9		—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	—	镱 Yb=173	—	钽 Ta=183	钨 W=184	—	锇　铱　铂　(金) Os=191 Ir=193 Pt=194.8 (Au)
11		金 Au=197.2	汞 Hg=200.0	铊 Tl=204.1	铅 Pb=206.9	铋 Bi=208.5			
12	—	—	镭 Ra=225	—	钍 Th=232.5	—	铀 U=238.5		
	最高成盐氧化物								
	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
	最高气态氢化物								
					RH_4	RH_3	RH_2	RH	

表 2-10B　化学元素和其原子量的周期性

最高成盐氧化物	族	偶数列元素				
O	O	氩 Ar=38	氪 Kr=81.8	氙 Xe=128	—	—
R_2O	Ⅰ	钾 K=39.15	铷 Rb=85.5	铯 Cs=132.9	—	—
RO	Ⅱ	钙 Ca=40.1	锶 Sr=87.6	钡 Ba=137.4	—	镭 Ra=225
R_2O_3	Ⅲ	钪 Sc=44.1	钇 Yt=89.0	镧 La=138.9	镱 Yb=173	—
RO_2	Ⅳ	钛 Ti=48.1	锆 Zr=90.6	铈 Ce=140.2[*5]	—	钍 Th=232.5
R_2O_5	Ⅴ	钒 V=51.2	铌 Nb=94.0	—	钽 Ta=183	—
RO_3	Ⅵ	铬 Cr=52.1	钼 Mo=96.0	—	钨 W=184	铀 U=238.5
R_2O_7	Ⅶ	锰 Mn=55.5	?=99[*3]	—	—	
	Ⅷ	铁 Fe=55.9	钌 Ru=101.7	—	锇 Os=191	
	Ⅷ	钴 Co=59.0	铑 Rh=103.0	—	铱 Ir=193	
	Ⅷ	镍 Ni=59.0[*2]	钯 Pd=106.5	—	铂 Pt=194.8	

最高气态氢化物	最高成盐氧化物	族		最轻典型元素		奇数列元素			
	O	O		氦 He=4.0	氖 Ne=19.9				
	R_2O	Ⅰ	氢 H=1.008	锂 Li=7.03	钠 Na=23.05	铜 Cu=63.6	银 Ag=107.9	—	金 Au=197.2
	RO	Ⅱ		铍 Be=9.1	镁 Mg=24.36	锌 Zn=65.4	镉 Cd=112.4	—	汞 Hg=200.0
	R_2O_3	Ⅲ		硼 B=11.0	铝 Al=27.1	镓 Ga=70.0	铟 In=115.0	—	铊 Tl=204.1
RH_4	RO_2	Ⅳ		碳 C=12.0	硅 Si=28.2	锗 Ge=72.5	锡 Sn=119.0	—	铅 Pb=206.9
RH_3	R_2O_5	Ⅴ		氮 N=14.01	磷 P=31.0	砷 As=75.0	锑 Sb=120.2	—	铋 Bi=208.5
RH_2	RO_3	Ⅵ		氧 O=16.00	硫 S=32.06	硒 Se=79.2	碲 Te=127	—	—
RH	R_2O_7	Ⅶ		氟 F=19.0	氯 Cl=35.45	溴 Br=79.95	碘 J=127[*4]	—	—
O	O	O	氦 He=4.0	氖 Ne=19.9	氩 Ar=38[*1]	氪 Kr=81.8	氙 Xe=128	—	—

分成员混杂在偶数列元素的Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ族之内。显然，这与自己35年前的表比起来还只是没有进步，但若与1894年汤姆生的塔式周期表比起来，或是与1902年布拉乌勒尔的双族式短周期表比起来，都是一种退步，若与1905年维尔纳的单族式特长周期表比起来，差距就更大了。

对于新增0族的安排，还停留在1896年拉姆赛根据卤素族和碱金属族相邻元素之间原子量的差值，比一般相邻元素大而预言和安置惰性气体族的水平。既将0族放在最轻典型元素和偶数列元素的上面，又将0族放在最轻典型元素和奇数列元素的下面。

门捷列夫对于元素周期表的内容的关注，主要反映在元素的多少，尤其是在决定元素在周期表中能否居于正确位置的原子量上，其表现既有不断修正、精益求精的一面，又有作茧自缚、思想僵化的一面。1906年两种表的内容是一样的，均收录了71种元素。它们与1871年两种表的最大不同，在元素成员上，除增加了一个0族和钪、镓、锗、镭4元素，取消了一个早在1879年至1885年就一再解体而寿终正寝的假元素镨；还莫名其妙地取消了一个在他1869年表、1871年表和1879年表上都占有一席之地的真元素铒；并且，在有框架周期表上，氢右侧增加的未知元素是错的；铋后和铀后删去未知元素也是错的。但令人欣喜的是，他彻底改变了那种惯于凭借邻近元素修正原子量的做法，而是利用自己长期任职度量衡局局长的有利条件，借助当时的先进仪器亲自进行操作，对1871年表上剩下的61种元素一一进行原子量盘查。他认真仔细地修正了其中的48种，其中有38种元素（包括原子量定为100的那个未知元素在内）修正得更加接近正确，而且大多数都精确到了小数点后第二位；就是少数被修正得偏离正确值者，除钽一个元素差值大于2外，其余者差值也只是在小数点后的一、两位上。

2.11 “原子量颠倒”问题困扰了门捷列夫一生

门捷列夫36岁时，在总结前人研究成果的基础上，明确地提出了化学元素周期律，即随着原子量由小到大的顺序排列，元素性质出现周期性变化的规律。同时他还设计了一张具体反映这个规律的元素体系——包括63种元素的周期表。虽然比较稚嫩，但已能看出一点元素周期表的眉目。

不过，在他设计的这第一张表中，就出现了跟他提出的元素周期律相矛盾的所谓原子量颠倒问题。按当年元素周期律的要求，每种元素都应该按照原子量由小到大的顺序进行排列，可是碲的原子量是128，按照可反映元素化学性质的化合价大小，却得排在原子量为127的碘元素的前面，这使他产生了很大的疑问。当然，他疑问的对象不是自己提出来的元素周期律概念，而是碲元素的原子量。于是，他在碲的原子量等于128的后面打上了一个问号。

因为门捷列夫在当年发布的《元素性质和原子量的关系》一篇论文中说："某些元素的可疑原子量，能够利用相邻元素的原子量进行修正"，所以，他在1871年又制作新的元素体系时，就拿碲的原子量这个可疑对象首先开刀。他根据碲前面的元素锑的原子量为122和后面元素碘的原子量为127，取两者平均数后又四舍五入，便把碲的原子量由128"修正"为125，即由原来的比碘大1，改成了比碘小2。

实际上，他这种只凭老经验办事的方法，还停留在半个世纪之前元素组的水平上。在1850年裴顿克菲就已经指出：在"三元素组"中，前后两元素原子量之和的一半与中间元素的原子量比较接近的情况并不是普适的，仅适合于对少数元素的原子量进行如此修正。而且，早在11年前，无论是利用灵敏度很高的天平称量，还是利用化合物分子及其所含成分多少的计量，对于原子量的测定都已经相当精确，可他竟然把碲的原子量人为地减少了3！其实，连他本人对这样的结果也不满意，心理上长时间地感到不平衡，于是在1879年又一次设计新元素表时，他干脆采取回避矛盾的消极办法，所有的元素都不再标原子量了。

1906年，在73岁高龄又制作两种形式的新表时，令这位老先生始料不及的是，元素表就好像有意跟他过不去似的，不但以前的老矛盾躲不开，而且又一个新矛盾迎面朝他走来——当他在表中想增加拉姆赛新设的惰性气体族时，发现氩的原子量比它后面的一个元素钾多出0.75，这是他无论如何也不能接受的。于是他就在无框架表（表2-10B）的米花式注1中一厢情愿地说："氩的密度指明它的原子量是39.9，但是按照0族元素的原子量比卤素大，比碱金属小判断，应该认为氩的原子量比氯35.5大，比钾39.15小，故大约是38。"这就是说，他宁可相信自己的主观臆断，也不肯承认客观的测量。

对于把碲的原子量人为地改小，他虽然有些心理不平衡，但说什么也不能相信前一个元素的原子量会比后一个元素大。于是，在这张元素周期表中，他又随心所欲地把碲的原子量改得与碘相等，都是127。因为两个相邻元素的原子量相等在门捷列夫的制表生涯中已不是第一次，而且钴和镍这一对相邻元素的原子量，从他1869年第一次制表开始，37年来一直都是59.0。可是进入20世纪的其他制表人，已经没有一例再出现两种元素的原子量完全相同的现象了。

其实，把钴和镍的原子量都定为59.0以及把碲的原子量也改成127，他也知道是不对的。只是不愿意承认这种事实，并且还异想天开地期待着将来的科学研究，能够出现他所愿意看到的成果。这充分表现于他在周期表下对镍和碘两种元素的注释上：

"镍的原子量是58.7，但按其性质应排在钴59.0的后面。对于它的原子量，应当期待比钴大一些，而不是小一些。"

"按照性质和周期律判断，碲应该具有比碘较小的原子量。可是目前的实验结果却正好相反——碲从126.4到127.9，平均约为127.15，而碘稍小一些，为

126.98，都接近127。因此，可以希望，将来在进一步研究时，或者得出碘的原子量比127大些，或者得出碲的原子量比127小些。”

门捷列夫的思想在这方面之所以如此僵化，是因为他认定自己提出的“原子量决定元素性质”的论点是自然界的一种规律，而他又坚信“自然界的规律是没有例外的”。因此，他宁肯把这两对元素的原子量随意改动得前后相等，也绝不容忍它们前大后小。

20世纪初叶的科学发展突飞猛进，门捷列夫是多么期望喜报早日飞来啊，可是他这种期望无异于是一种押宝，而“上帝是不喜欢掷骰子的”，所以，直到1907年，他以74岁高龄谢世时，双眼望穿，也没有企盼到那种他愿意看到的科研成果。他这位制表经历最长、制表也最多的大科学家，是带着一种十分遗憾的心情离开这个世界的。门捷列夫的这种对自己过时的观点的一再坚持，表现出的并不是科学立场的坚定性，而是囿于成见的固执性。这种故步自封不仅影响到他在周期表的研究上不能再有所前进，而且还使他对科学上新发现的原子可分性采取不承认态度。

当然，钴和镍、氩和钾以及碲和碘这三对元素的“原子量颠倒”问题，不只是困扰了门捷列夫的一生，也使其他不少化学家长时期对此感到异常矛盾。开始，大家也像门捷列夫那样，不是怀疑元素样品的不纯，就是怀疑原子量的测定有问题，可是后来，随着实验仪器的改进和技术上的进步，尽管这几种元素的样品提炼得特别纯，测量的精度非常高，测定出的这三对元素的原子量，仍然都是前大后小。而且只有把这三对元素的原子量按照递增顺序颠倒排列，才更符合元素性质周期性变化的规律。那么，既然原子量没有错，人们自然就会回过头来反问：是否元素周期律概念本身存在问题呢？

第3章 原子结构与化学元素周期表的趋向完善

Chapter 3

3.1 原子的核电荷数与化学元素周期律

1911 年，英籍新西兰科学家卢瑟福（E. Rutherfovd，1871—1937）用 α 粒子散射实验发现了原子核，第一个提出了关于原子结构的行星式模型。他认为原子核就像太阳居于太阳系的中心那样居于原子的中心，若干电子就像行星环绕太阳公转似的围绕原子核旋转。并且断定原子核是集中了原子绝大部分质量的致密小球，具有与电子截然相反的电性——正电荷，于是就把原子核具有的这种正电荷叫核电荷。不过，这种核电荷在不同元素的原子中各有多少，当时还是个未知数。

1913 年，荷兰物理学家范德布罗克（Van de Broek，？—1913）经过多次精细的 α 粒子散射实验，发现各种化学元素原子的核电荷数，与化学元素在周期表中的排列序数具有一致性，于是提出了“原子的核电荷数决定元素在周期表中的排列序数（后来被称为原子序数）”的假说。

这个假说把元素在周期表中的位置跟原子结构联系起来，不仅动摇了化学家顺序排列元素向来以原子量为依据的基础，也动摇了门捷列夫提出的元素周期律以原子量递增排列为前提的基础。此说一经提出，立即震撼了整个科学界，特别是引起了化学界的高度重视。

为了验证这个假说，1913 年至 1914 年，英国青年物理学家莫斯莱（H. G. J. Moseley，1887—1915）测定了从铝到金之间 60 余种元素原子的特征 X 射线——从核电荷发出的波长最短最强的 KX 射线，也叫每种元素的标识 X 射线，又把它们细分为一粗一细的 Kα 和 Kβ 两种谱线。他发现，各种 KX 射线波长倒数的平方根，与该元素的原子序数成正比，即它们的波长按依次变短的顺序排列时，得到的次序与元素在周期表中排列的顺序完全一致。于是，莫斯莱得出结论说，核内的单位电荷数是周期表中元素排列顺序的根本依据。图 3-1 就是 22 号元素钛至 30 号元素锌的 KX 射线波长与其原子序数的对应情况，后来人们把他的发现及其理论称之为莫斯莱定律。

非常可惜的是，就在这时第一次世界大战爆发，莫斯莱应征入伍，很快就在

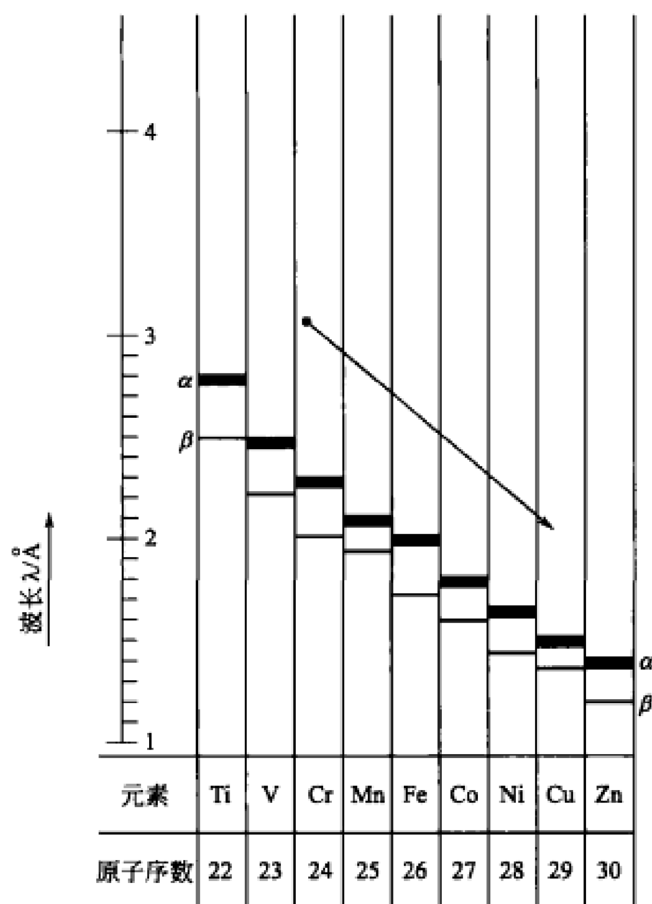


图 3-1 部分元素原子的 KX 射线谱

战场上牺牲了。他没有来得及测定当时已发现的全部元素的原子序数，幸好在1915 年，瑞典物理学家西格班（M. Siegbahn，1886—?）光大了他的事业。西格班不仅利用 KX 射线光谱确定了已发现元素的全部原子序数，使从最轻元素氢到最重元素铀之间的所有已知元素在周期表上的位置被正确地固定下来，而且还为人们提供了一种鉴别新元素的可靠方法——X 射线分析法。因此，西格班获得了1924 年的诺贝尔物理学奖。

莫斯莱定律和西格班对特征 X 射线的深入研究，从理论到实践都显示出作为元素周期律的真正基础，应当是原子的核电荷数而不应当是元素的原子量。这样，元素周期律就在接近真理的征途上实现了一次质的飞跃，元素周期律由原来的“按原子量依次递增排列，元素性质呈现周期性变化的规律”，上升到了“按核电荷数依次递增排列，元素性质呈现周期性变化的规律”。

既然决定元素性质周期性变化规律的是核电荷数而不是原子量，那么，在周期表上压根儿就不存在所谓的原子量颠倒问题。只要按照核电荷数递增排列，氩、钴、碲的原子量无论比后一个元素大还是小，分别排在钾、镍、碘之前都是理所当然的事。而且，尽管氢与氦之间的原子量之差比一般相邻元素都大，但因二者的核电荷一个是 1，一个是 2，所以它们之间永远也不会出现新元素，根本用不着再留空位，更不用再花冤枉力气去寻找二者之间的未知元素。而且，其他

地方那些尚未发现的元素的位置及其数量，都会在按核电荷递增排列已知元素的过程中，犹如水落石出般自然而然地显露出来，再也不会出现给未知元素的空位留得过多或留得太少的现象。1916 年，德国化学家柯塞尔（W. Kossel，1888—1956）第一个利用核电荷数（原子序数）递增排列，制作的一张包括 83 种元素的双族式短周期表（见表 3-1）[1]，就充分体现了这些优越性。不过，他把 57～71 号元素都放在Ⅲ族的一个格内是正确的，而把它们全当作镧系成员则是不妥当的。

表 3-1　柯塞尔利用原子序数排列的元素周期表

O	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ		
R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4		
	氢 1 H									
氦 2 He	锂 3 Li	铍 4 Be	硼 5 B	碳 6 C	氮 7 N	氧 8 O	氟 9 F			
氖 10 Ne	钠 11 Na	镁 12 Mg	铝 13 Al	硅 14 Si	磷 15 P	硫 16 S	氯 17 Cl			
氩 18 Ar	钾 19 K	钙 20 Ca	钪 21 Sc	钛 22 Ti	钒 23 V	铬 24 Cr	锰 25 Mn	铁 26 Fe	钴 27 Co	镍 28 Ni
	铜 29 Cu	锌 30 Zn	镓 31 Ga	锗 32 Ge	砷 33 As	硒 34 Se	溴 35 Br			
氪 36 Kr	铷 37 Rb	锶 38 Sr	钇 39 Y	锆 40 Zr	铌 41 Nb	钼 42 Mo	— 43	钌 44 Ru	铑 45 Rh	钯 46 Pd
	银 47 Ag	镉 48 Cd	铟 49 In	锡 50 Sn	锑 51 Sb	碲 52 Te	碘 53 I			
氙 54 Xe	铯 55 Cs	钡 56 Ba	镧-镥 57～71	— 72	钽 73 Ta	钨 74 W	— 75	锇 76 Os	铱 77 Ir	铂 78 Pt
	金 79 Au	汞 80 Hg	铊 81 Tl	铅 82 Pb	铋 83 Bi	— 84	— 85			
氡 86 Eman	— 87	镭 88 Ra	— 89	钍 90 Th	— 91	铀 92 U				

注：57～71 为镧系元素，依次为 57 镧 La、58 铈 Ce、59 镨 Pr、60 钕 Nd、61—、62 钐 Sm、63 铕 Eu、64 钆 Gd、65 铽 Tb、66 镝 Dy、67 钬 Ho、68 铒 Er、69 铥 Tm、70 镱 Yb、71 镥 Lu。

从莫斯莱定律只知道原子序数就是各种元素原子的单位核电荷数，但是，这种单位核电荷又是什么呢？

1919 年，卢瑟福用 α 粒子轰击氮、氟、钾的原子核时，发现了质量数为 1、正好带一个正电荷的质子。次年，他的学生英国科学家查德威克（J. Chadwick，1891—1974）用实验证明，各种元素原子核里的质子数，恰巧等于按标识 X 射线测出的原子序数。这就向人们揭示出，质子数不仅是各种原子的单位核电荷数，而且只有质子数才是决定元素性质的唯一参量。

[1] 表中氡的元素符号 Eman 不规范，规范的符号为 Rn。

人们不禁要问：既然质子数也是逐个递增的，它反映到周期表上的数值，就应该都是前一个小，后一个大；那么，为什么两个相邻元素的原子量，还会出现前一个大、后一个小的现象呢？

3.2 同位素和中子的发现彻底解决了“原子量颠倒”问题

1910 年，英籍波兰物理学家索第（F. Soddy，1877—1956）在研究放射性元素时发现，同一种放射性元素的原子具有不同类型的放射性，有的放射 α 射线，有的放射 β 射线，有的放射 γ 射线，也有的同时放射以上两种或三种射线；但是，它们的化学性质却完全相同。据此，他提出了同位素假说：“放射性不同、化学性质完全相同的一类原子，都是同一种放射性元素的一种变体。虽然它们的质量数各不相同，但在元素周期表中应该占有同一个位置，所以把它们称为同位素。”

因为这种同位素概念，跟化学权威道尔顿的原子论中“同一元素的原子完全相同”的观点发生了尖锐的矛盾，人们一时都不敢轻易相信。直到 1912 年，英国科学家汤姆生通过放电实验测定气体离子的质荷比时，发现了从未见过的质量数为 22 的氖原子，而以前所知的氖原子的质量数全是 20。因此他指出，此二者只是质量数不同，核电荷数完全一样，它们都应该是氖元素的一个同位素。这不仅证实了索第的同位素假说，同时还得出了稳定性元素也有同位素的结论。

对于同一种元素的多种同位素有两种表示方法：一是国际上通用的方法，在该元素符号的左上角标出原子量，比如氮的两种同位素，质量数一个为 14，一个为 15，就分别用 ^{14}N 和 ^{15}N 表示；二是只适用于我国国内的方法，在中文名称的后面加一短横，再标明原子量，比如上面氮的两种同位素，可分别用氮-14 和氮-15 表示。

为了验证汤姆生得出的稳定性元素也有同位素的结论，1919 年，英国科学家阿斯顿自己设计并制造了一种聚焦性能较高、精度高达千分之一的多功能质谱仪。既可利用各种同位素在磁场中偏转角度的差异，测出一种元素具有多少种同位素，又可根据谱线中黑白带的位置差别，测出各种同位素绝对质量的大小；还可以利用谱线的黑白程度，测量出各种同位素的丰度——一种元素的每种同位素，在所有同位素组成中所占的比例。而且，他通过对各种原子的精确测量，还发现了同量异位素——即某些相邻元素的质量数相同，但因质子数不同，从而异位而居的两种元素的原子。

阿斯顿利用质谱仪首先对高度提纯的氖样品进行检测，结果发现氖并不是只有 ^{22}Ne 和 ^{20}Ne 两种同位素，而且还有一种质量数为 21 的同位素 ^{21}Ne。只不过它的丰度很小，仅占三种同位素总量的 0.28%；而 ^{20}Ne 的丰度为 90.51%，^{22}Ne 的丰度为 9.21%。由于以上诸多贡献，阿斯顿获得了 1922 年的诺贝尔化学奖。

同位素和同量异位素的发现，从不同的角度共同证明了门捷列夫那种“原子量决定元素性质”的观点是错误的，元素性质的决定因素根本与原子量无关。因为同位素可证明，原子量不同，元素性质可以完全相同；同量异位素可以证明，原子量相同，元素的性质却不完全相同。

同位素的普遍存在说明，绝大多数同一元素的原子（指天然核素）并不是完全相同的，而是几种核电荷相同原子的混合体。这就从根本上否定了道尔顿的原子学说中“同一元素是由相同的原子组成的”的观点。同位素的发现不仅要求人们重新考虑“化学元素”的概念，而且还要改变关于原子量的传统看法。

同位素被确认后的1923年，国际原子量委员会做出决定，为化学元素下了一个崭新的定义：化学元素是根据原子中核电荷的多少，对元素进行分类的一种方法，核电荷相同的一类原子称为一种元素。

1961年，国际纯粹化学和应用化学联合会接受德国质谱学家马陶赫(J. Mattauch，1895—1976）的建议，采用碳-12＝12.0000为测定原子量的新标准。而且，原子量也不再指一个原子传统意义上的相对质量，而是指每种元素中各种天然同位素质量的平均值，跟一个碳-12同位素质量1/12的比值。所谓各种同位素的平均值，就是各种同位素质量乘其丰度之积的和。比如求铁元素各种同位素的平均值，首先要知道它的四个同位素——^{54}Fe、^{56}Fe、^{57}Fe和^{58}Fe的丰度分别为5.82%、91.66%、2.19%和0.33%，然后再通过算式（54×5.82＋56×91.66＋57×2.19＋58×0.33）÷100，即可求出铁各种同位素的平均值为55.9121。而它跟碳-12的1/12的比值仍然还是55.9121。

细心人一眼就可以看出，这个20世纪60年代得出的数字，与当今元素周期表中铁的原子量55.845，在小数点之后稍有出入。这是由两个原因造成的。一是每个同位素质量都是取整数近似值，二是随着科技水平的提高和取样方法的改进，人们对同位素含量分析的精度不断提高，国际原子量委员会对元素原子量随时进行修正。所以，元素表中各种元素的原子量在不同的年代有所变动是很正常的事情。

同位素的普遍性被发现，水到渠成地解决了困扰了人们几十年的“原子量颠倒”问题。因为在一些相邻元素的同位素中，有的是质量数最大者丰度最大，有的是质量数最小者丰度最大，所以就会出现位置在前者的原子量比位置在后者原子量大的现象。比如原子序数为18的氩元素有三种同位素：^{40}Ar、^{38}Ar和^{36}Ar，其丰度分别为99.6%、0.063%和1.337%，通过算式（40×99.6＋38×0.063＋36×1.337）÷100，求出它们的平均数为40.3453；原子序数为19的钾元素也有三种同位素：^{41}K、^{40}K和^{39}K，其丰度分别为4.9%、0.04%和95.06%，通过算式（41×4.9＋40×0.04＋39×95.06）÷100，求出它们的平均数为39.0984。这就是氩的原子序数比钾小，但原子量却比钾大的真正原因之所在。

至于钴和镍、碲和碘两对“不听话的元素”，虽然具体情况跟氩和钾的情况

有所不同，但万变不离其宗，仍然是多种同位素及其丰度不同在起作用。27 号元素钴和 53 号元素碘虽然都是只有一种原子，但是与它们相邻的 28 号元素镍和 52 号元素碲，却分别有 5 个同位素和 8 个同位素。

但是，同位素的发现只回答了周期表上出现原子量颠倒问题的“当然”，并没有回答出“所以然”——同一个元素中各种同位素的原子质量，为什么会有的大、有的小呢？

1919 年，英籍新西兰物理学家卢瑟福发现质子后，根据被他学生查德维克证明的质子数就是元素在周期表中的原子序数，以及质子在整个原子质量中所占的比值判断，提出原子核内还应该存在一种与质子质量相近的中性粒子的假说，并把这种中性粒子命名为中子。

1932 年，查德威克利用 α 粒子轰击铍原子核时，发现了一种穿透能力很强的中性射线；在利用该射线去轰击氢原子核的过程中，测量出了它的质量数大致与质子相当。原来这就是他的老师卢瑟福预言的中子。

于是在 1933 年，德国科学家海森堡（W. K. Heisenberg，1901—1976）和前苏联科学家伊凡宁柯（Д. Д. NBaHeHKO，1904—?）分别提出，原子核是由质子和中子共同组成的。由此可知，多种元素的各种同位素之所以质量有大有小，就是因为它们的原子核内只是所含的质子相同而中子不一样多，而且各种同位素的丰度有大有小，这便是周期表上为什么会出现原子量颠倒问题的所以然。

3.3 玻尔设计出与镧系相似的元素系

1905 年维尔纳在他的超长周期表中，设计了与第六周期等长的第七周期，也就意味着在第七周期中，将来也会出现一个与镧系上下对应的新元素系，当时也有人曾把它称之为类镧系或第二镧系。

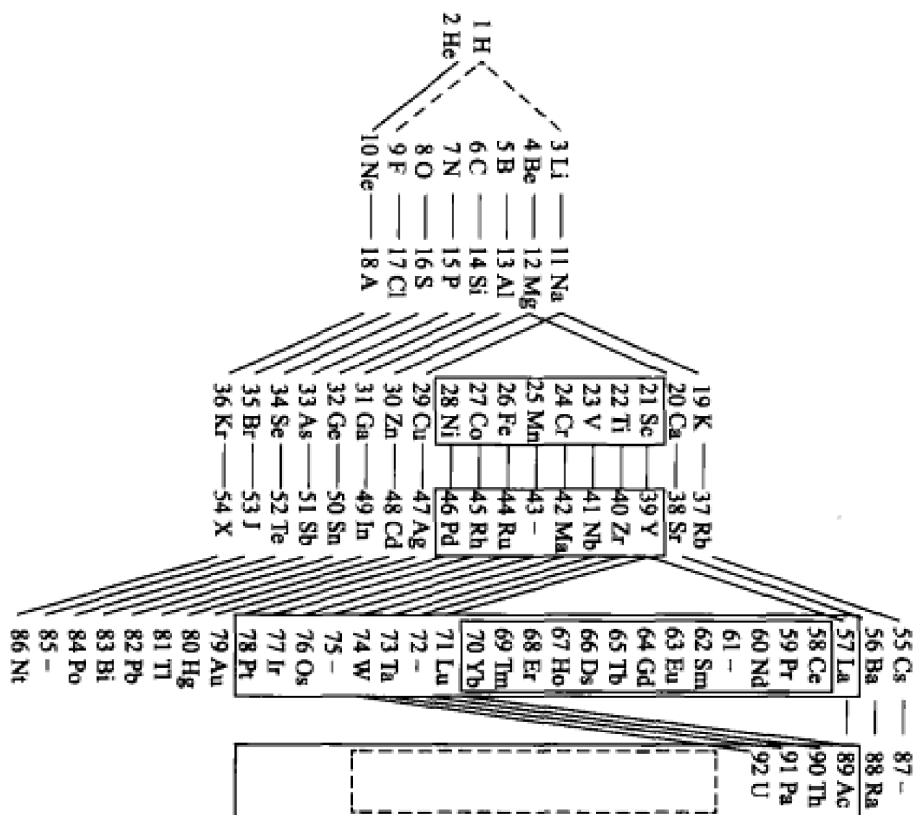
1922 年，在全世界发现了 86 种元素之际，丹麦物理学家玻尔（N. H. D. Bohr，1885—1962）根据他当年提出的初步的核外电子排布理论指出，稀土元素的发现到 71 号元素镥宣告终止。并且预言，尚未发现的 72 号元素在周期表上已经属于ⅣB 族成员，它绝不会再出现于稀土元素的矿物中，而应该到含钛和锆的矿物中去寻找它。因此，他在当年制作的一种塔式周期表（见表 3-2，添加中文名称又改变元素排列方向的玻尔塔式周期表为表 3-3）❶ 中，不仅在钇下面用两条连线表明稀土元素终止于镥，也表明镧系元素开始于镧结束于镱，这与未来完善的核外电子排布理论十分相符。

玻尔在指出稀土元素终止于镥的同时，又提出周期表在铀之后，将出现一个

---

❶ 表中氩 A、碘 J、氙 X、镝 Ds、氡 Nt 的元素符号不规范，规范的符号分别为 Ar、I、Xe、Dy、Rn。

表 3-2 玻尔的塔式周期表



与镧系相似的新元素系，并在塔式周期表的最下面小方框内及其之前，对应于镧系的 14 个成员，为第二镧系留下了 14 个空位置。

很明显，只要上下对照一下就会发现，玻尔设计的第二镧系的起讫点是不太合适的。人们不禁要问：既然 17 年前维尔纳就已经在超长周期表中，把第二镧系的开始与结束跟镧系上下一一对应，玻尔为什么却要让第二镧系从铀元素之后开始呢？这是因为当时的化学实验一再证明，锕、钍、镤、铀的最高化合价和最稳定化合价分别是Ⅲ价、Ⅳ价、Ⅴ价和Ⅵ价。而且 1916 年柯塞尔在第一个按原子序数排列元素的周期表中，就把 89 号元素至 92 号元素分别放在了ⅢB 族、ⅣB 族、ⅤB 族和ⅥB 族。这样，在没有发现完善的核外电子排布理论之前，把它们分属于ⅢB 族至ⅥB 族是很自然的事情。而且，化学界对锕、钍、镤、铀的这种放置一直维持到 20 世纪 40 年代中期。所以，玻尔认为第二镧系从铀后元素开始虽然不正确，但也情有可原。

由于科学技术水平的限制，在超铀元素没有被大量发现之前，尤其是在完善的核外电子排布规律没有被全部揭示之前，第二镧系的提出，不仅在 1905 年和 1922 年都没有引起人们的重视，就是到了 1938 年，乌拉圭化学家韦拉又提出锕系假设时，仍然没有得到人们的普遍认可。新元素系的确立，还有待于铀后元素的大量出现。

值得庆幸的是，玻尔预言的 72 号元素在第二年就得到了验证。在丹麦首都哥本哈根的锆矿石中发现了 72 号元素铪。而且化学分析证明，铪的最高化合价

表 3-3 改变元素排列方向的玻尔塔式周期表

氢 氦

1H 2He

锂 铍 硼 碳 氮 氧 氟 氖

3Li 4Be 5B 6C 7N 8O 9F 10Ne

钠 镁 铝 硅 磷 硫 氯 氩

11Na 12Mg 13Al 14Si 15P 16S 17Cl 18A

钾 钙 钪 钛 钒 铬 锰 铁 钴 镍 铜 锌 镓 锗 砷 硒 溴 氪

19K 20Ca 21Sc 22Ti 23V 24Cr 25Mn 26Fe 27Co 28Ni 29Cu 30Zn 31Ga 32Ge 33As 34Se 35Br 36Kr

铷 锶 钇 锆 铌 钼 钌 铑 钯 银 镉 铟 锡 锑 碲 碘 氙

37Rh 38Sr 39Y 40Zr 41Nb 42Mo 43– 44Ru 45Rh 46Pd 47Ag 48Cd 49In 50Sn 51Sb 52Te 53J 54X

铯 钡 镧 铈 镨 钕 钐 铕 钆 铽 镝 钬 铒 铥 镱 镥 钽 钨 锇 铱 铂 金 汞 铊 铅 铋 钋 氡

55 Cs 56Ba 57La 58Ce 59Pr 60Nb 61– 62Sm 63Eu 64Gd 65Tb 66Ds 67Ho 68Er 69Tm 70Yb 71Lu 72– 73Ta 74W 75– 76Os 77Ir 78Pt 79Au 80Hg 81Tl 82Pb 83Bi 84Po 85– 86Nt

镭 锕 钍 镤 铀

87– 88Ra 89Ac 90Th 91Pa 92U

和稳定化合价都是Ⅳ，化学性质与ⅣB族中的锆十分相似。这既证实了玻尔对72号元素归属预言的正确性，又证实了稀土元素结束于镥的正确性。

3.4 西博格和锕系的正式建立

在20世纪40年代以前的周期表中，由于锕、钍、镤、铀的最高化合价和最稳定化合价依次为正Ⅲ价、正Ⅳ价、正Ⅴ价和正Ⅵ价，所以它们被排在了第七周期的ⅢB族至ⅥB族分别与第六周期中的镧、铪、钽、钨上下相对的位置上。按照这种思路，93号元素自然就应该属于以锰打头的ⅦB族。可是，当英国化学家劳宁和德鲁斯（J. G. F. Druce）二人企图从软锰矿中发现它时，虽然费了九牛二虎之力，却是竹篮打水一场空，因为它不仅与ⅦB族元素一点儿“血缘”关系也没有，而且所有的铀后元素，在自然界中都几乎找不到了。当1940年93号元素镎和94号元素钚被人工制造出来以后，他们又按照上面的顺序把镎排在铼下面，把钚排在锇下面，结果还发现了新问题——镎和钚的稳定化合价都是正Ⅴ，而铼和锇的最高稳定价却分别为正Ⅶ和正Ⅷ。

美国化学家西博格（G. T. Seaborg，1912—1999）领导的研究小组，在人工制造出94号元素钚后，当回过头来一一审视从锕到钚的理化性质时，也发现了很明显的出入。从物理性质上看，铀和钍两元素的密度和熔点，与它们当时所在族成员从上至下渐大的规律不相符；镎和钚的氧化物、氟化物和氯化物都是萤石晶体结构，却与铀这三种化合物的晶体结构一样。从化学性质上看，钍的碳化物和氮化物都容易水解，当时与它同族的铪的这两种化合物则全不能水解；铬、钼、钨皆可生成稳定的羟基化合物，当时排在它们下面的铀却不能。而且新发现的镎和钚两元素的化学性质，全都不像它们当时的所在族成员，而是都与铀元素相似；尤其耐人寻味的是，钚的化学性质竟然与镧系中和它上下相对的钐元素有不少相似之处。据此西博格做出了正确的判断：“天然存在的最重元素和人工合成的超铀元素，可以构成类似于镧系的新的内过渡系（因为它们皆应处于d区过渡元素ⅢB族中的一个格内，又叫内过渡元素）——锕系。”

1944年，当西博格小组连续用人工制造出95号元素镅和96号元素锔后，经由化学分析他们欣喜地发现，镅和锔跟镧系大多数元素一样具有稳定的正Ⅲ价；光谱分析又使他们高兴地看到，镅和锔固体化合物的吸收光谱，也与镧系中跟二者上下相对的铕和钆的此种光谱非常相似。这一切都说明，建立与镧系相对应的锕系是完全正确的。

正像锕系在性质上与镧系相似，西博格在给95号元素和96元素命名时，也力求在形式上与镧系元素接轨。真是无巧不成书，以前在给93号元素和94号元素命名时，都是以92号元素铀叫天王星做参照，把93号元素命名为海王星，把94号元素命名为冥王星，我国则分别把二者翻译成镎和钚。正当从太阳系中的

冥王星之外再也找不到大行星之时，人们发现了锕系与镧系相对应，于是就根据镧系中与 95 号元素和 96 号元素上下相对的铕和钆的命名模式，给以上两种新发现的元素命名：铕是以发现地所在的欧罗巴洲命名，95 号元素就以发现地所在的美利加洲命名；钆是为了纪念稀土元素专家伽特林命名，96 号元素就为了纪念研究放射性有功的居里夫妇命名。我国则分别把二者翻译成镅和锔。

有的学者认为，第二次世界大战结束，美苏两巨头的关系日趋紧张，为了保守核机密，西博格 1945 年 12 月在美国《化学工程新闻》上发表修改后的周期表时，只给出了自己发现的 95 号和 96 号两种放射性元素的原子序数，没有给出它们的化学符号；就是别人合成的 43 号、61 号、85 号和 87 号放射性元素，也只是给出了原子序数，没有给出它们的元素符号（见表 3-4）[1]。

该表分为主体部分和附加部分，第一次正式为两个内过渡元素系在主体部分的高楼大厦下面单独建筑了两排小平房，使双族式长周期表在形式上趋于完善。不过，西博格把已发现的几个锕后元素，同时报了两个“户口”：既让它们住进了第二排“小平房”，又把它们仍像 1940 年以前那样放到了周期表主体部分第七周期的ⅣB 族至ⅧB 族中。

从西博格建立锕系的全过程看，他完全是从实践中一步一步探索着前进的，好像一点儿也没有受到完善的核外电子排布理论的启发和指导，而核外电子排布理论早在 1926 年就已经十分完善了（详见本书 3.5 节）。但他把镧仍然排在镧系之外。实际上，在主体部分第六周期与ⅢB 族相交叉的那一个格内，应该填入填满 4f 亚层 14 个电子后又填上 1 个 5d 亚层电子的 71 号镥元素，而不应填入 57 号元素镧。在这一格内的正确安排应该是，格中竖线的左边，填入 57～70 和与之相对应的元素符号 La～Yb；格中竖线的右边，填入 71 号元素镥的化学符号。因为镧是在未排布 4f 亚层电子的情况下，“提前”排布了 1 个 5d 亚层电子。所以镧非 d 区成员，它无权在此单独获得领地；镧是镧系元素的“领头人”，它应该和其“部下”一起都住在同一个“社区”内，而不应独立于镧系之外。结果，由于镧系安排得不妥当，致使新建立的锕系为了与之相对应，也做了同样的处理，一错再错。这比起 23 年前玻尔的塔式周期表来，应该说是一种退步。虽然这比起西博格正式建立锕系来，只是 3 个指头和 7 个指头的问题。但因他是 1951 年的诺贝尔化学奖得主、知名度很高的核化学博士，这种错误排列却影响深远。20 世纪，不仅对美国化学界影响极大，就是在世界上也波及很广。以至于在进入 21 世纪后，我国翻译出版的德国乌塔·比罗的《化学奇境》上的单族式长周期表，是这样安排的；日本吉沢康和的《什么是元素》上的超长周期表，也是这样安排的；在我国的化学界，追随者也不乏其人。恐怕这连西博格先生本人也是始料不及的。

---

[1] 表中的氩、锗、铌、钐四元素的符号 A、Go、Cb、Sa 不规范，规范的符号应该是 Ar、Ge、Nb、Sm。

表 3-4　1945 年西博格修改后的元素周期表

1 H 氢 1.008																	2 He 氦 4.003
3 Li 锂 6.940	4 Be 铍 9.02											5 B 硼 10.82	6 C 碳 12.01	7 N 氮 14.008	8 O 氧 16.00	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.183
11 Na 钠 22.997	12 Mg 镁 24.32											13 Al 铝 26.97	14 Si 硅 28.06	15 P 磷 30.98	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.457	18 A 氩 39.944
19 K 钾 39.096	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 45.10	22 Ti 钛 47.90	23 V 钒 50.95	24 Cr 铬 52.01	25 Mn 锰 54.93	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.94	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.57	30 Zn 锌 65.38	31 Ga 镓 69.72	32 Go 锗 72.60	33 As 砷 74.91	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.916	36 Kr 氪 83.70
37 Rb 铷 85.48	38 Sr 锶 87.63	39 Y 钇 88.92	40 Zr 锆 91.22	41 Cb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.95	43	44 Ru 钌 101.70	45 Rh 铑 102.91	46 Pd 钯 106.70	47 Ag 银 107.88	48 Cd 镉 112.41	49 In 铟 114.76	50 Sn 锡 118.70	51 Sb 锑 121.76	52Te 碲 127.61	53 I 碘 126.92	54 Xe 氙 131.30
55 Cs 铯 132.91	56 Ba 钡 137.36	57 La 镧 58～71 La～Lu	72 Hf 铪 178.60	73 Ta 钽 180.88	74 W 钨 183.92	75 Re 铼 186.31	76 Os 锇 190.20	77 Ir 铱 193.10	78 Pt 铂 195.23	79 Au 金 197.20	80 Hg 汞 200.61	81 Tl 铊 204.39	82 Pb 铅 207.21	83 Bi 铋 209.00	84 Po 钋	85	86 Rn 氡 222.00
87	88Ra 镭	89 Ac 锕 90～ Ac～	90 Th 钍	91 Pa 镤	92 U 铀	93 Np 镎	94 Pu 钚	95	96								

镧系	57 La 镧 138.9	58 Ce 铈 140.13	59 Pr 镨 140.92	60 Nd 钕 114.27	61	62 Sa 钐 150.43	63 Eu 铕 152.0	64 Gd 钆 156.9	65 Tb 铽 159.2	66 Dy 镝 162.46	67 Ho 钬 163.5	68 Er 铒 167.2	69 Tm 铥 169.4	70 Yb 镱 173.04	71 Lu 镥 174.99
锕系	89 Ac 锕	90 Th 钍 232.12	91 Pa 镤 231.0	92 U 铀 238.07	93 Np 镎 237.0	94 Pu 钚	95	96							

3.5 核外电子分层与化学元素周期表的结构

化学元素的多电子原子中，绕核高速运转的电子，根据1926年德国物理学家索末菲（A. J. W. Sommerfeld，1868—1951）提出的电子云概念，虽然没有固定的线型轨道，但是它们在核外空间分布的最大概率处，也是疏密相间地分层分布的。同年，奥地利科学家薛定谔（E. Schrödinger，1887—1961）根据法国物理学家德布罗意（L. V. de Broglie，1892—?）在1924年提出的波粒二相性概念，设计了一个描述微观粒子运动的波动方程（后来被称为薛定谔方程）。这个方程的解得到的一系列的波函数中的3个量子数，可对原子中电子的分层做细致描述。

第一个量子数叫主量子数。主量子数反映原子的电子在核外空间出现概率最大的区域。它离核的远近，反映核外电子能量的高低。它相当于1913年丹麦物理学家玻尔提出的壳层轨道，符号为n。根据当时原子序数最大的元素止于92号铀，仅是刚进入第七周期的第6个元素，n值只取了1、2、3、4、5、6、7七个数字，将来视新元素发现的多少还可以酌情增加。因为核外电子能量的高低跟它们距离原子核的远近成正比，所以，n值越小，距核越近，能量越低；n值越大，距核越远，能量越高。

主量子数的每一个n值代表一个电子层。每一个电子层内都有适量的供电子飞行的原子轨道。由于各个电子层的原子轨道都具有一定的能量范围，所以也把电子层叫能层；又因主量子数是决定原子轨道上电子能量大小的主要因素，所以又把每一个n值1～7所对应的电子层都叫电子主层，简称主层，并依次用7个英文大写字母K、L、M、N、O、P、Q表示。其能量大小依K<L<M……的顺序升高。

第二个量子数叫角量子数。角量子数反映电子的角动量大小，即各电子亚层能量的高低。由于它是决定原子轨道能量高低的次要因素，所以又叫副量子数。由于在多电子原子中，即使是处在同一主层上的某些电子，它们的能级也有差别，所以在每一主层中，又分为与n值相同的几个电子亚层，简称亚层。它是1915年德国物理学家索末菲首先提出来的，符号为l。它的取值决定于主量子数的多少；因为只有7个主量子数，所以当时只取了0，1，2，3四个正整数，分别用光谱学中的四个符号s、p、d、f表示，将来发现的新元素若多到119号以上时，还可以再取l值为“4”，符号用g表示。每一个符号代表一个电子亚层。

在前4个主层中，每个主层拥有的亚层数，均与该主层对应的n值相同，即1主层（K层）有s一个亚层，用1s表示；2主层（L层）有s、p两个亚层，分别用2s、2p表示；3主层（M层）有s、p、d三个亚层，分别用3s、3p、3d表示；4主层（N层）有s、p、d、f四个亚层，分别用4s、4p、4d、4f表示。这

样，人们就能比较明确地利用主量子数（n 值）的符号认定某一个电子属于哪一个主层，利用角量子数（l 值）的符号认定某一个电子属于哪一个亚层。

不过，虽然以下各主层拥有的亚层应该更多，但有些能级较高亚层上的电子，由于内层电子对它的排斥作用以及对核电荷的屏蔽作用，而具有了程度不同的钻穿能力，升到了比其主层序数大 1～2 的外能级组（见后文和图 3-4）。而正是外能级组中不同亚层电子的填充，形成了元素周期表上与其组序相对应的七个周期（见表 3-6）。所以，凡是 d 亚层电子都升到了比其主层序数大 1 的周期中去，被称为（n－1)d 电子；凡是 f 亚层电子都升到了比其主层序数大 2 的周期中去，被称为（n－2)f 电子。由此可知，5、6、7 主层如果再有更多的亚层，它上面的电子就会钻穿到更高的周期上去。而在如今只有 7 个周期的周期表上，是没有它们的立足之地的。

因此，5 主层仍然只有 s、p、d、f 四个亚层，分别用 5s、5p、5d、5f 表示；6 主层少了一个无处可钻的 f 亚层，只剩下 s、p、d 三个亚层，分别用 6s、6p、6d 表示；7 主层又少了一个无处可钻的 d 亚层，只保留了 s、p 两个亚层，分别用 7s、7p 表示。只有将来人工制造的新元素进入周期表的第八周期，即有了属于 8 主层的元素，才会增加到 5g、6f、7d 和 8s、8p 五个亚层。

在不同的主层内，相同亚层的能量，随着 n 值的增大同步升高，比如：1s＜2s＜3s＜4s……＜7s；在同一主层内，不同亚层的能量则随 l 值的增大同步升高，即分别对应于 0，1，2，3 的 s、p、d、f 亚层，能量依 ns＜np＜nd＜nf 的顺序升高。

第三个量子数叫磁量子数。磁量子数反映电子云在磁场作用下的伸展方向和角度，即形成的电子云形状。不同亚层上的电子云形状复杂程度是不一样的，正是它决定了各亚层上原子轨道的多少。这是 1916 年索末非根据氢光谱在磁场作用下的分裂现象首先提出来的。符号为 m，它的取值决定于角量子数。根据角量子数目前只有 4 个，便取了包括零在内的七个正负整数：－3，－2，－1，0，＋1，＋2，＋3。

对应于 0 这个 m 值的 s 亚层，电子云呈球形对称状，因为伸展方向浑然不分，所以只有 1 条原子轨道；对应于－1，0，＋1 三个 m 值的 p 亚层，电子云呈哑铃形，因为有 3 个伸展方向，所以有 3 条原子轨道；对应于－2，－1，0，＋1，＋2 五个 m 值的 d 亚层，电子云呈十字花形，因为有 5 个伸展方向，所以有 5 条原子轨道；对应于－3，－2，－1，0，＋1，＋2，＋3 七个 m 值的 f 亚层，电子云呈放射状集团纺锤形，因为有 7 个伸展方向，所以有 7 条原子轨道（见图 3-2）。因为每个亚层上不同原子轨道的能级是相等的，所以又称为等价轨道。

另外，1925 年荷兰两位科学家古德斯密特（S. A. Goudsmit，1902—?）和乌伦贝克（G. E. Uhlenbeck，1900—?）在研究碱金属的精细结构时，还提出来第四个量子数——自旋量子数。它反映电子在原子轨道上绕核公转的过程中，同

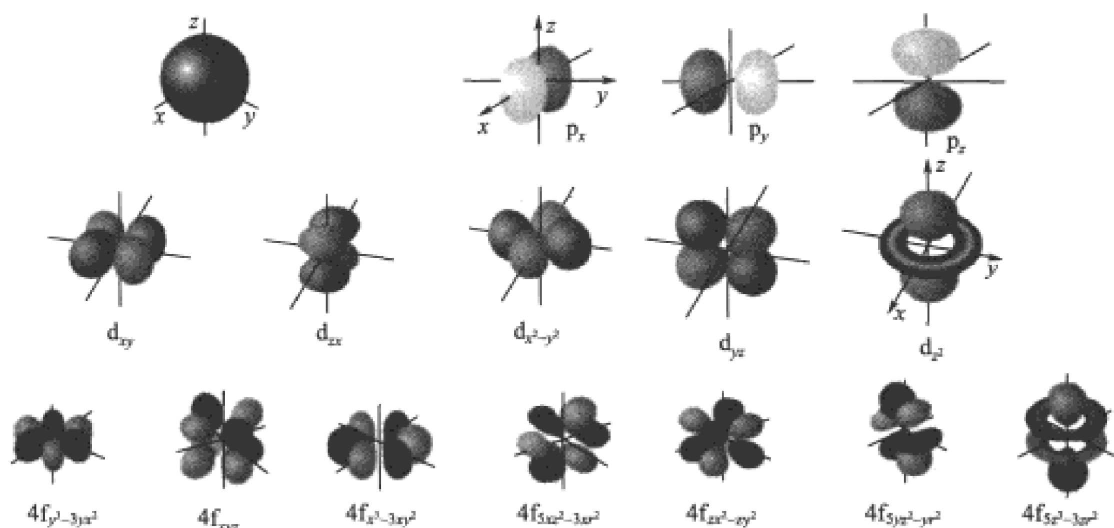


图 3-2　原子的 s、p、d、f 亚层电子云形状

时又绕轴自转的左旋和右旋两种状态，符号为 m_s。但对于某一个具体的电子来说，它只有一个自旋方向，或者左旋，或者右旋。自旋量子数分别用＋1/2 和－1/2 表示。通常在书面表达时，电子的左旋和右旋分别用上下箭头表示，每一条原子轨道则用小方框、小圆圈和短横三种形式表示。比如氦原子 1s 亚层轨道上的两个电子，一个左旋，一个右旋，可用 1s [↑↓]、1s (↑↓)、1s ↑↓ 之中的任何一种形式表示。

按照奥地利物理学家泡利（W. Pauli，1900—1958）提出的不相容原理，在同一个原子中（也包括所有的费米子体系），不允许有 4 种量子数完全相同的两个电子存在。即在 4 种量子数中，至少有一个量子数是不同的。这既限定了在一条原子轨道中，只允许有两个自旋方向相反的电子存在，又限定了电子在各亚层和主层的最大容量。

由于同一条原子轨道上只允许排布两个自旋方向不同的电子，显然每个亚层轨道数的 2 倍，就是该亚层的电子最大容量。所以，具有一条原子轨道的 s 亚层，最多容纳 2(＝2×1) 个电子；具有三条原子轨道的 p 亚层，最多容纳 6(＝2×3) 个电子；具有五条原子轨道的 d 亚层，最多容纳 10(＝2×5) 个电子；具有七条原子轨道的 f 亚层，最多容纳 14(＝2×7) 个电子。

元素所有核外电子在原子轨道上的排布方式称为电子结构，又称电子构型或电子组态，各主层和各亚层的能量大小称为能级。由于 d 亚层电子和 f 亚层电子的穿钻效应产生的能级交错现象，致使电子结构出现层次性，根据距离原子核的远近和功能差异，把它们分为内能级组和外能级组。对于外能级组成员，又根据在化学反应中是否参与成键，把它们分为价电子层和非价电子层。

内能级组又叫电子实，除了没有内能级组的第一周期元素外，它们都是电子结构中与上周期稀有气体的电子结构相同的那一部分。比如第 3 周期元素铝原子

的电子实，就是第 2 周期最后一个元素——稀有气体氖的电子结构 $1s^2 2s^2 2p^6$。不过，由于这样把每个已填亚层及其 n 值与饱和电子数一一写出，致使有的结构式太长，所以，在有些周期表上标出电子结构时，为了少占空间而又明晰地表达，就把该元素上一周期稀有气体的元素符号用方括号括起来，用以代表整个电子结构中的内能级组部分。比如铝的内能级组，不用写出氖的电子结构，只把氖的元素符号 Ne 用方括弧括起来即可。这样，铝的电子结构就可以简化成 [Ne]$3s^2 3p^1$。

内能级组中无论有多少主层和亚层，相对于外能级组来说，它们都距离原子核较近，不仅受核电荷的吸引力大，而且还受到外能级组电子的排斥，等于又往里推它们。所以，在化学反应时，内能级组的电子因其向心力很强，电离能太大，均不能参与成键。

外能级组就是电子结构中除去原子实的剩余部分，不管拥有多少主层和亚层，由于它们距离原子核较远，不仅受核电荷的吸引力小，而且还受到内能级组电子的排斥，等于又往外推它们，向心力较弱，电离能较小，所以在化学反应时，无论各个不同 n 值的亚层轨道上有多少电子，在它们作为价层电子时，都有机会或全部或部分地参与成键。

由此可知，同一外能级组中的各个亚层，并不一定全属于同一个主层，即 n 值有大有小。只有 s 亚层和 p 亚层的 n 值与所在外能级组的序号一样，同属于一个与周期数相对应的最外主层。这种不同主层的亚层能级交错现象，最早在 1939 年被美国化学家鲍林（L. C. Pauling，1901—1994）发现，并根据当时已知元素原子的核外电子分布情况，暂时分为 6 个外能级组。因为每个外能级组中各亚层轨道的能级值虽然不知道具体是多少，但是它们的能级值比较接近这一点是确定的，所以，鲍林把它们叫做近似能级组，还将此绘制成图（见图 3-3）。不过，图中每个外能级组方框中各亚层位置的高低，并不是全按能量的高低排列的，而是按照外能级组中各亚层电子的充填顺序排列的。因为按照常规，本应该按亚层能级先低后高的顺序充填电子，可是由于特殊原因（见本书 3.6 节），虽

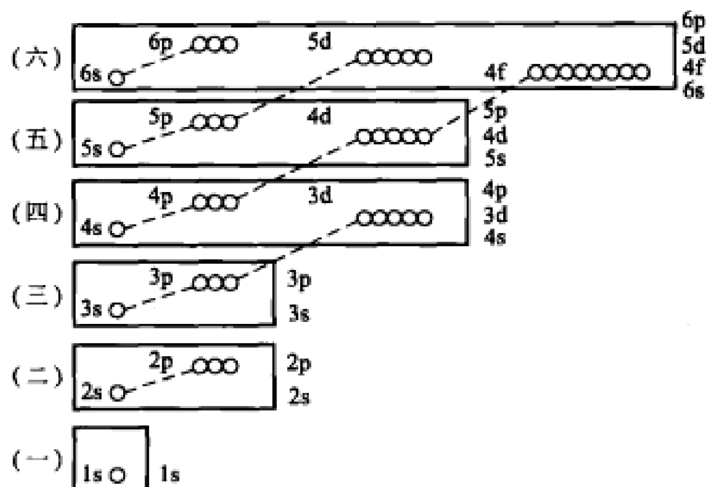


图 3-3　鲍林的各亚层电子近似能级图

然在同一个外能级组中，ns 亚层的能级比 $(n-1)$d 亚层和 $(n-2)$f 亚层的能级都高，然而无论哪一个外能级组，首先充填的却都是 s 亚层电子。

1963 年，我国化学家刘少炽先生为了正确地反映不同主层各个亚层轨道的能级高低，根据主量子数和角量子数的相互关系，在前人工作的基础上，把各个亚层轨道的能级给以量化，为每个亚层轨道能级给出了具体的数值。不管它们的 n 值是否相同，即是否同属于一个主层，只要能级的整数值相同，就把它们划为一个外能级组。他根据当时已经发现的 103 种元素所需的外能级组数，制作了一张包括 7 个外能级组各亚层能量的相对值表（见表 3-5）。

表 3-5　外能级组各亚层轨道的能量相对值

外能级组	各亚层轨道的能量相对值			
七	5f　7.19	6d　7.38	7s　7.46	7p　7.69
六	4f　6.19	5d　6.38	6s　6.46	6p　6.69
五		4d　5.38	5s　5.46	5p　5.69
四		3d　4.38	4s　4.46	4p　4.69
三			3s　3.46	3p　3.69
二			2s　2.46	2p　2.69
一			1s　1.46	

综合以上情况，可用 118 号元素 Uuo 原子半个剖面的示意图，形象直观地反映出各电子主层和各外能级组不同的空间分布范围，还可以反映出部分电子主层的交错现象和各外能级组每个电子亚层的相对能量值（见图 3-4）。不过值得说明的是，该图由 20 条弧线围成的 20 个半圆的同心圈，其中最内圈代表具有正电荷的原子核，其余各圈分别代表各主层中的每一个亚层。但因各亚层的原子轨道数有别，而且有的还相差悬殊，各占的原子半径长度绝不可能与示意图上一样彼此相等，肯定会有相应的区别；而且整个原子半径与核半径的比例更不相称。然而，根据核外电子与原子核间的距离大小跟其所在亚层具有的能级大小成正比的规律，各亚层由里到外的排列顺序是完全正确的。中心纵线中①～⑦不同长短的七条上下连接的短线，为各外能级组在原子半径中各占的相对位置和相对长度，每个外能级组右侧为各自所属的电子亚层及其能量相对值。中心纵线左侧标有 1～7 七个电子主层及其对应符号 K、L、M、N、O、P、Q 七条不同的线型，分别代表七个主层所在的相对位置和相对长度。按照各主层的亚层数与其主量子数相等，下面大括弧似的 3 条是彼此连接、均无交错的完整的线型，表示每个电子主层应包括的电子亚层已经完备；中间的大括弧是与下连接、与上交错的 N 主层完整线型，它包括的 4 个电子亚层也已完备；上面 3 条带有箭头的是相互交错的不完整的线型，表示每个电子主层还有一些电子亚层由于能级较高，分别钻穿到第 8 外能级组以及更高的原子空间去了，只能出现在未来周期表第 8 周期及其以后元素的电子结构中。

元素的原子在核外电子排布中出现几个外能级组，决定了元素周期表排成几

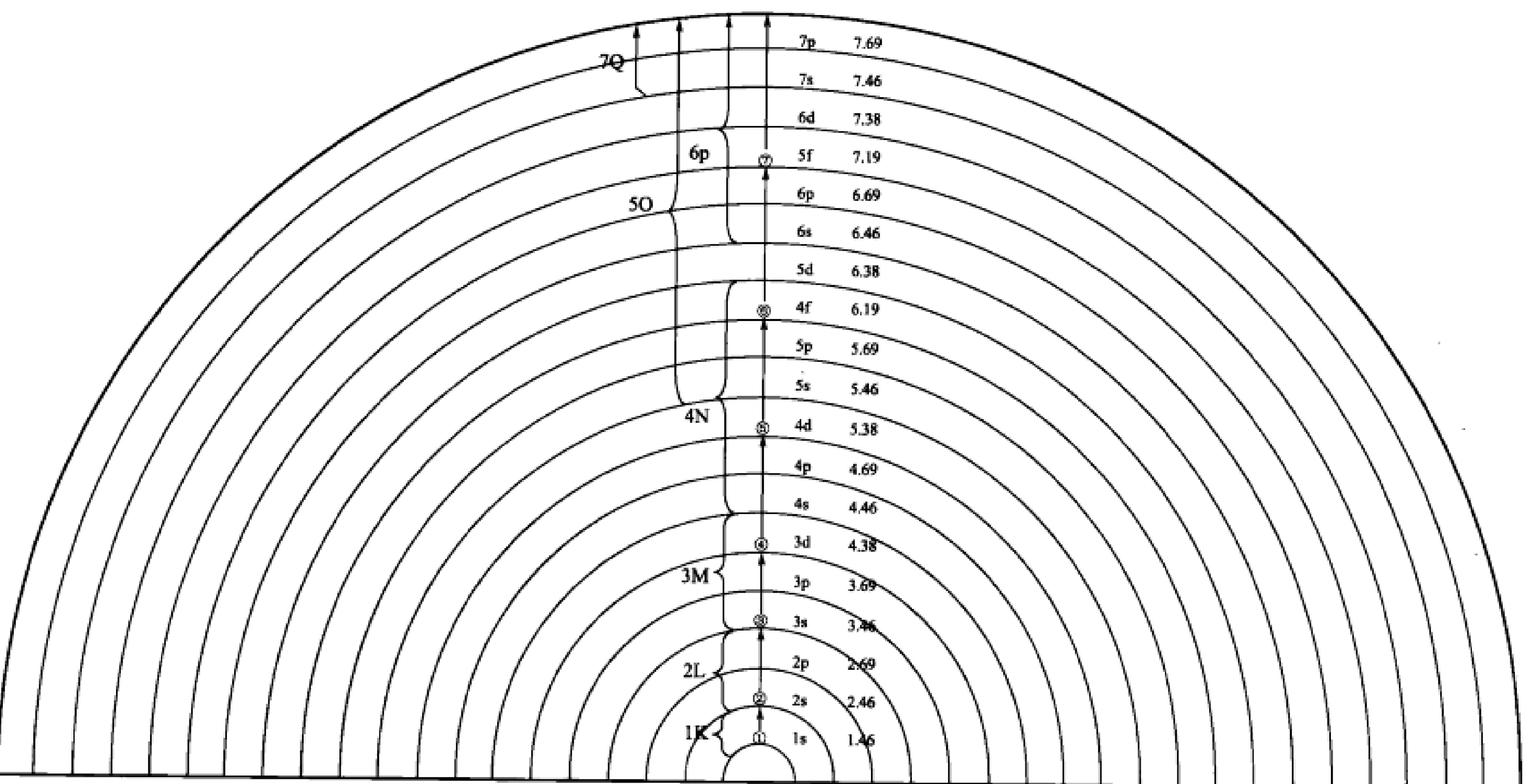


图 3-4　各电子主层和外能级组空间分布示意图

个周期；而每个外能级组中包括的亚层数、原子轨道数和共容纳电子数，又决定了各个周期的长短和满员后应有多少元素（见表 3-6）。

表 3-6　外能级组与长周期表的对应关系

外能级组	电子亚层	共有轨道	容纳电子	对应周期	应有元素
一	1s	1	2	1	2
二	2s　2p	1+3=4	8	2	8
三	3s　3p	1+3=4	8	3	8
四	4s　3d　4p	1+5+3=9	18	4	18
五	5s　4d　5p	1+5+3=9	18	5	18
六	6s　4f　5d　6p	1+7+5+3=16	32	6	32
七	7s　5f　6d　7p	1+7+5+3=16	32	7	32

而且，目前的 7 个主层共有 s、p、d、f 四个亚层，又决定了现在的长周期表共分为 s、p、d、f 四个区；由四个亚层电子的充填顺序，又决定了四个区在超长周期表上的排列顺序。不过，作为 f 区元素的镧、锕二系，由于它们的性质与同周期的ⅢB 族元素十分相似，本应共居于一格，但因不便挤在一起，就把它们移到了周期表主体部分之外，分别另立了门户。这样，长周期表的两个超长周期，实际上也跟两个长周期一样，在周期表的主体部分都是排列了 18 个元素，所以 IUPAC 建议共分 18 个小族。

3.6 价层电子的排布规律与元素性质的周期性变化

在谈到价层电子之前，必须先引入一个价电子概念。所谓价电子是指外能级组中，那些在化学反应时参与成键的电子。它们是化合价的体现者，反映一个元素原子的化合价高低和多少，故称价电子。在外能级组中，那些充填价电子的亚层不管有几个，也不论上面填满电子与否，均称价电子层，简称价层。在外能级组中，那些已经填满电子，但其电子不再参与成键的亚层，就变为非价电子层，简称非价层。比如 6～7 周期的 d 区元素，只有 ns 亚层和（$n-1$)d 亚层为价层，已经填满的（$n-2$)f 亚层则为非价层；6～7 周期的 p 区元素，只有 ns 亚层和 np 亚层为价层，已经填满的（$n-2$)f 亚层和（$n-1$)d 亚层均为非价层。不过对于一个元素来说，不管价层轨道上有多少电子，它需要的成键电子最多只有 8 个。所以在ⅠB 族、ⅡB 族、ⅧB 族和镧、锕二系的大部分元素中，即便是价电子层，上面也有不少不参与成键的非价电子；就是其他一些具有多价电子的元素，在它们组成的化合物中处于低价态时，同样也有一些不参与成键的非价电子。

价电子的排布规律，包括在整个核外电子的排布之中。大自然对核外电子的顺序排布，是在一切服从原子体系能量达到最低状态这个大前提下进行的。它既严格按照不相容原理、决不违背洪德规则、全部遵循亚层轨道能级由低到高的一般规律，但在遇到按此一般规律行事反而会使原子体系能量升高时，又能通权达

变、另辟蹊径，再通过尽量多利用原子轨道的全满、半满、全空构型，以及增加核外电子互斥力总能量的渠道，分别达到原子体系能量的最低状态。

所谓洪德规则，就是 1925 年德国物理学家洪德（F. Hund）根据大量光谱实验，提出的一条核外电子的充填规则：在核外电子的同一个亚层中，存在几个等价轨道可供充填时，电子应抢先占领能量最低的全空轨道，并必须跟先于自己占领其他空轨道上的单个电子自旋平行，即自旋方向相同，杜绝同一亚层上电子的“早婚”现象——只要还有一个空轨道，就不允许电子在一个轨道上配对成双。

比如，具有 7 个电子的氮原子，在它分别填满 1s 和 2s 两个亚层后，剩下的 3 个电子，不是像前面两个 s 亚层上那样，可以把其中的两个电子全填在一条原子轨道里，像小两口似的共住一个“房间”；而必须是自旋方向相同的 3 个电子，依次填入 2p 亚层上的第 1、第 2 和第 3 轨道，每个电子各住一个“房间”。其电子轨道充填式为：1s[↑↓] 2s[↑↓] 2p[↑|↑|↑]，决不允许出现如下充填式：1s[↑↓] 2s[↑↓] 2p[↑↓|↑|]或 1s[↑↓] 2s[↑↓] 2p[↑|↓|↑]。

当如此排列到同一亚层中一条全空的等价轨道也没有时，才允许电子成双配对地共同占用同一条轨道；而且还必须自旋方向相反。比如有 8 个电子的氧原子，就是在它全部填满 1s、2s 亚层，又在 2p 亚层的 3 条轨道上各填上一个自旋方向相同的电子后，才将最后一个电子跟最先入住 2p 亚层的那个电子共占第 1 条轨道。其电子轨道充填式为：1s[↑↓] 2s[↑↓] 2p[↑↓|↑|↑]，不允许出现如下的充填式：1s[↑↓] 2s[↑↓] 2p[↑↑|↑|↑]。

为什么核外电子在原子轨道上要先单后双地充填呢？这是因为两个电子共占一条轨道时，必须增加克服彼此同性（都是负电荷）相斥的能量才能成双配对，这样就会使整个原子体系的能量升高；而每个电子各占一条轨道，二者相互干扰较小，整个原子体系的能量就比较低。这也是每条原子轨道被充填后的能量，全满大于半满的原因。

元素价层电子的排布，ns 好像没有遵循轨道能级由低到高的顺序，它的轨道能级比 $(n-1)$d 亚层和 $(n-2)$f 亚层都高，却先于它们填入电子。其实，每个外能级组最先和最后充填的都必须是最外主层的电子，唯其如此才能促使价层电子构型呈现周期变化的规律，并使每个周期最后一个元素的价层电子结构成为最稳定的 8 电子构型。而最外主层的 s 亚层能级比 p 亚层低，故先充填 ns 亚层并不违背轨道能级由低到高的顺序，即便勉强算违背了此顺序，仍有一种合理的解释：因为各亚层的全满、半满和全空相对于其他构型，都可以使原子体系的能量变低；而只有一条原子轨道的 ns 亚层，无论充填与否或充填多少，都符合以上构型，它先天性的具有“向阳花木早逢春”的全部有利条件。刘少炽的外能级组各亚层轨道的能量高低和电子充填顺序图（见图 3-5），便正确地反映了这种情况。

当然，其他亚层轨道上的价层电子构型在达到全满、半满或全空构型时，同样也能使原子体系的能级变低。而且，一个原子符合这种价层电子构型的亚层越

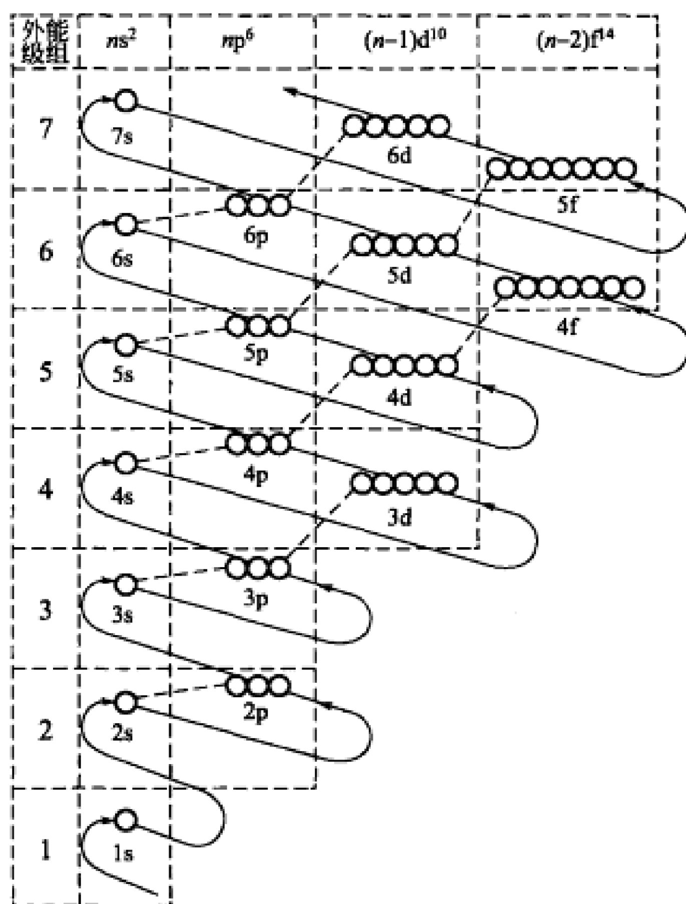


图 3-5　外能级组各亚层的轨道能级高低和电子充填顺序

多，原子体系的能量就降得越低。所以，当 d 区中有 10 种元素的外能级组电子按正常排布，原子体系的能量不但不会降低反而升高时，大自然就运用了这种手段。其中铌、钌、铑、铂的价层电子构型，按正常排列应该分别是 $4d^3 5s^2$、$4d^6 5s^2$、$4d^7 5s^2$ 和 $5d^8 6s^2$。但在应变措施中，打破了一个亚层一次只能充填一个电子的常规，为 $(n-1)$d 亚层一下子充填进两个电子：除了因核内增加了一个质子，首先给 $(n-1)$d 亚层按常规增加一个电子外，又把 ns 亚层上早就成为“恩爱夫妻”的一对电子强行拆开，硬拉去其中的一个电子，不是让它再“打光棍”——成为 $(n-1)$d 亚层某一轨道上的孤电子，就是“乱点鸳鸯谱”——让它与 $(n-1)$d 亚层某个轨道上的孤电子配对。这样，通过 ns 亚层由能量较高的全满变成能量较低的半满，促使原子体系的能量趋向最低。所以，它们的实际价层电子构型，就分别变成了 $4d^4 5s^1$、$4d^7 5s^1$、$4d^8 5s^1$ 和 $5d^9 6s^1$。

铬、钼、钯、铜、银、金的价层电子构型，按常规排列应该分别是 $3d^4 4s^2$、$4d^4 5s^2$、$4d^8 5s^2$、$3d^9 4s^2$、$4d^9 5s^2$、$5d^9 6s^2$。但在应变措施中，除了按正常充填顺序首先给 $(n-1)$d 亚层增加一个电子外，从 ns 亚层上又拿下 1～2 个电子，再填入 $(n-1)$d 亚层中去。这样，不仅使 6 种元素的 ns 亚层由能量较高的全满变成了能量较低的半满或全空，而且又使 $(n-1)$d 亚层也分别变成了全满或半满。所以，它们的实际价层电子构型，就分别变成了 $3d^5 4s^1$、$4d^5 5s^1$、$4d^{10} 5s^0$、

$3d^{10}4s^1$、$4d^{10}5s^1$、$5d^{10}6s^1$。

不过，让原子体系能量降到最低，并不是只有通过内部调整使价层电子构型尽量符合全满、半满、全空这一种举措，当 f 区 9 种元素 $(n-2)$f 亚层上的电子，按正常排列原子体系能级反而升高时，它们又别出机杼。根据量子力学的自洽理论，原子体系能量并不是等于各轨道能量之和，而是等于各轨道能量之和与全部核外电子互斥能量之差。因为 $(n-1)$d 亚层与 ns 亚层的能级之差仅为 0.08 (=7.46−7.38)，而 $(n-2)$f 亚层与 ns 亚层的能级之差高达 0.27(=7.46−7.19)，致使 $(n-1)$d 轨道电子与 ns 轨道电子的距离，比起 $(n-2)$f 轨道电子与 ns 轨道电子的距离要近得多，因此，同样增加一个电子，填入 $(n-1)$d 亚层比填入 $(n-2)$f 亚层对电子总斥力增加得多，所以大自然的鬼斧神工便把应填入 $(n-2)$f 亚层的电子，抢先充填到了能级较高的 $(n-1)$d 亚层上去。

镧系中的镧、铈、钆 3 种元素的价层电子按常规排列，本应该分别是 $4f^16s^2$、$4f^26s^2$ 和 $4f^86s^2$，而实际上它们却把能级较低的 4f 亚层上的一个电子，超前填到了能级较高的 5d 亚层上，分别排成了 $5d^16s^2$、$4f^15d^16s^2$ 和 $4f^75d^16s^2$；锕系中的锕、钍、镤、铀、镎、锔 6 种元素，按常规排布价层电子构型本应分别为 $5f^17s^2$、$5f^27s^2$、$5f^37s^2$、$5f^47s^2$、$5f^57s^2$、$5f^87s^2$，实际上它们也把 5f 亚层上的 1～2 个电子，超前填到了 6d 亚层上，分别排成了 $6d^17s^2$、$6d^27s^2$、$5f^26d^17s^2$、$5f^36d^17s^2$、$5f^46d^17s^2$ 和 $5f^76d^17s^2$。

综合以上价层电子排布的规律性和特殊性，通过归纳，既可制成一种体现外能级组和价层电子充填规律的元素表（见表 3-7），又可在现代周期表中，标出每个元素的价层电子构型（过去也曾经叫外围电子构型或外围电子层排布），即把它们拥有的全部价层按能级由低到高地排列在一起（见表 3-8）。价层电子构型的内涵非常丰富，它既可体现出某一元素属于哪个周期、哪一区和哪一族，又能体现出它具有哪些基本化学性质；还可以体现出元素性质随着价层电子排布周期性变化的规律。这是为什么呢？从表 3-7 各种元素原子的价层电子构型可以看出，除了只有一个 s 亚层的第一周期元素外，2～3 周期元素都是先充填 ns 亚层电子，后充填 np 亚层电子；4～5 周期元素都是先充填 ns 亚层电子，再充填 $(n-1)$d 亚层电子，最后充填 np 亚层电子；6～7 周期元素都是先充填 ns 亚层电子，再充填 $(n-2)$f 亚层和 $(n-1)$d 亚层电子，最后充填 np 亚层电子。这样，全是最先充填 ns 亚层电子、最后充填 np 亚层电子，各种相似的价层电子结构便一再周而复始地出现，并且都是分别落在一个个纵行内，就依次形成了 1～18 族。因为价层电子结构的相似性造成了同族元素多种理化性质的相似性，所以元素性质在周期表上出现周期性变化就水到渠成了。诸如各种元素的原子半径、离子半径、存在形式、晶体结构、密度、硬度、比热容、熔点、沸点、有效核电荷、电负性、电子亲和能、电离能、氧化性和还原性、活泼性和稳定性、金属性和非金属性、标准电极势等，无一不具有周期性的变化（详见本书 6.1～6.11 节）。

表 3-7　价层电子充填规律元素表

周期	各亚层轨道容纳电子数及其充填顺序															
外能级组	s 亚层	p 亚层			d 亚层					f 亚层						
	2↓ 1↑	4↓ 1↑	5↓ 2↑	6↓ 3↑	6↓ 1↑	7↓ 2↑	8↓ 3↑	9↓ 4↑	10↓ 5↑	8↓ 1↑	9↓ 2↑	10↓ 3↑	11↓ 4↑	12↓ 5↑	13↓ 6↑	14↓ 7↑
7	88 镭 Ra 87 钫 Fr 7s	116 Uuh 113 Uut	117 — 114 Uuq 7p	118 Uuo 115 Uup	108 𬭶Hs 103 铹 Lr	109 鿏Mt 104 𬬻 Rf	110 𫟼 Ds 105 𬭊 Db 6d	111 轮 Rg 106 𬭳 Sg	112 Uub 107 𬭛 Bh	96 锔 Cm 89 锕 Ac	97 锫 Bk 90 钍 Th	98 锎 Cf 91 镤 Pa	99 锿 Es 92 铀 U 5f	100 镄 Fm 93 镎 Np	101 钔 Md 94 钚 Pu	102 锘 No 95 镅 Am
6	56 钡 Ba 55 铯 Cs 6s	84 钋 Po 81 铊 Tl	85 砹 At 82 铅 Pb 6p	86 氡 Rn 83 铋 Bi	76 锇 Os 71 镥 Lu	77 铱 Ir 72 铪 Hf	78 铂 Pt 73 钽 Ta 5d	79 金 Au 74 钨 W	80 汞 Hg 75 铼 Re	64 钆 Gd 57 镧 La	65 铽 Tb 58 铈 Ce	66 镝 Dy 59 镨 Pr	67 钬 Ho 60 钕 Nd 4f	68 铒 Er 61 钷 Pm	69 铥 Tm 62 钐 Sm	70 镱 Yb 63 铕 Eu
5	38 锶 Sr 37 铷 Rb 5s	52 碲 Te 49 铟 In	53 碘 I 50 锡 Sn 5p	54 氙 Xe 51 锑 Sb	44 钌 Ru 39 钇 Y	45 铑 Rh 40 锆 Zr	46 钯 Pd 41 铌 Nb 4d	47 银 Ag 42 钼 Mo	48 镉 Cd 43 锝 Tc							
4	20 钙 Ca 19 钾 K 4s	34 硒 Se 31 镓 Ga	35 溴 Br 32 锗 Ge 4p	36 氪 Kr 33 砷 As	26 铁 Fe 21 钪 Sc	27 钴 Co 22 钛 Ti	28 镍 Ni 23 钒 V 3d	29 铜 Cu 24 铬 Cr	30 锌 Zn 25 锰 Mn							
3	12 镁 Mg 11 钠 Na 3s	16 硫 S 13 铝 Al	17 氯 Cl 14 硅 Si 3p	18 氩 Ar 15 磷 P												
2	4 铍 Be 3 锂 Li 2s	8 氧 O 5 硼 B	9 氟 F 6 碳 C 2p	10 氖 Ne 7 氮 N												
1	2 氦 He 1 氢 H 1s															

说明：元素名称上方有 1～2 个黑点者，表示该轨道比正常情况多 1～2 个电子；
元素名称下方有 1～2 个黑点者，表示该轨道比正常情况少 1～2 个电子。

表 3-8 化学元素价层电子构型周期表

族 周期	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 Ⅷ B	9 Ⅷ B	10 Ⅷ B	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1	1 H 氢 $1s^1$																	2 He 氦 $1s^2$
2	3 Li 锂 $2s^1$	4 Be 铍 $2s^2$											5 B 硼 $2s^22p^1$	6 C 碳 $2s^22p^2$	7 N 氮 $2s^22p^3$	8 O 氧 $2s^22p^4$	9 F 氟 $2s^22p^5$	10 Ne 氖 $2s^22p^6$
3	11 Na 钠 $3s^1$	12 Mg 镁 $3s^2$											13 Al 铝 $3s^23p^1$	14 Si 硅 $3s^23p^2$	15 P 磷 $3s^23p^3$	16 S 硫 $3s^23p^4$	17 Cl 氯 $3s^23p^5$	18 Ar 氩 $3s^23p^6$
4	19 K 钾 $4s^1$	20 Ca 钙 $4s^2$	21 Sc 钪 $3d^14s^2$	22 Ti 钛 $3d^24s^2$	23 V 钒 $3d^34s^2$	24 Cr 铬 $3d^54s^1$	25 Mn 锰 $3d^54s^2$	26 Fe 铁 $3d^64s^2$	27 Co 钴 $3d^74s^2$	28 Ni 镍 $3d^84s^2$	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$	31 Ga 镓 $4s^24p^1$	32 Ge 锗 $4s^24p^2$	33 As 砷 $4s^24p^3$	34 Se 硒 $4s^24p^4$	35 Br 溴 $4s^24p^5$	36 Kr 氪 $4s^24p^6$
5	37 Rb 铷 $5s^1$	38 Sr 锶 $5s^2$	39 Y 钇 $4d^15s^2$	40 Zr 锆 $4d^25s^2$	41 Nb 铌 $4d^45s^1$	42 Mo 钼 $4d^55s^1$	43 Tc 锝 $4d^55s^2$	44 Ru 钌 $4d^75s^1$	45 Rh 铑 $4d^85s^1$	46 Pd 钯 $4d^{10}$	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$	49 In 铟 $5s^25p^1$	50 Sn 锡 $5s^25p^2$	51 Sb 锑 $5s^25p^3$	52 Te 碲 $5s^25p^4$	53 I 碘 $5s^25p^5$	54 Xe 氙 $5s^25p^6$
6	55 Cs 铯 $6s^1$	56 Ba 钡 $6s^2$	★镧系 71 Lu 镥 $5d^16s^2$	72 Hf 铪 $5d^26s^2$	73 Ta 钽 $5d^36s^2$	74 W 钨 $5d^46s^2$	75 Re 铼 $5d^56s^2$	76 Os 锇 $5d^66s^2$	77 Ir 铱 $5d^76s^2$	78 Pt 铂 $5d^96s^1$	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$	80 Hg 汞 $5d6s^1$	81 Tl 铊 $6s^26p^1$	82 Pb 铅 $6s^26p^2$	83 Bi 铋 $6s^26p^3$	84 Po 钋 $6s^26p^4$	85 At 砹 $6s^26p^5$	86 Rn 氡 $6s^26p^6$
7	87 Fr 钫 $7s^1$	88 Ra 镭 $7s^2$	☆锕系 103 Lr 铹 $6d^17s^2$	104 Rf 𬬻 $6d^27s^2$	105 Db 𬭊 $6d^37s^2$	106 Sg 𬭳 $6d^47s^2$	107 Bh 𬭛 $6d^57s^2$	108 Hs 𬭶 $6d^67s^2$	109 Mt 鿏 $6d^77s^2$	110 Ds 𫟼 $6d^87s^2$	111 Rg 𬬭 $6d^97s^2$	112 Uub $6d^{10}7s^2$	113 Uut $7s^27p^1$	114 Uuq $7s^27p^2$	115 Uup $7s^27p^3$	116 Uuh $7s^27p^4$		118 Uuo $7s^27p^6$

★镧系	57 La 镧 $5d^16s^2$	58 Ce 铈 $4f^15d^16s^2$	59 Pr 镨 $4f^36s^2$	60 Nd 钕 $4f^46s^2$	61 Pm 钷 $4f^56s^2$	62 Sm 钐 $4f^66s^2$	63 Eu 铕 $4f^76s^2$	64 Gd 钆 $4f^75d^16s^2$	65 Tb 铽 $4f^96s^2$	66 Dy 镝 $4f^{10}6s^2$	67 Ho 钬 $4f^{11}6s^2$	68 Er 铒 $4f^{12}6s^2$	69 Tm 铥 $4f^{13}6s^2$	70 Yb 镱 $4f^{14}6s^2$
☆锕系	89 Ac 锕 $6d^17s^2$	90 Th 钍 $6d^27s^2$	91 Pa 镤 $5f^26d^17s^2$	92 U 铀 $5f^36d^17s^2$	93 Np 镎 $5f^46d^17s^2$	94 Pu 钚 $5f^67s^2$	95 Am 镅 $5f^77s^2$	96 Cm 锔 $5f^76d^17s^2$	97 Bk 锫 $5f^97s^2$	98 Cf 锎 $5f^{10}7s^2$	99 Es 锿 $5f^{11}7s^2$	100 Fm 镄 $5f^{12}7s^2$	101 Md 钔 $5f^{13}7s^2$	102 No 锘 $5f^{14}7s^2$

注：钔元素以后，指可能的价层电子构型。

3.7 现代各种形式的化学元素周期表

在20世纪50年代，化学元素周期表的基本结构已经定型，但是在相当长的时间内，仍有三个方面在不断变化：一是全表的附加成分增多，二是每个元素格内的原子参数增多，三是在形式上花样翻新。

周期表的附加成分，在门捷列夫用罗马数字标明族序的基础上，单族式长周期表和单族式超长周期表又在主族元素族序的后面加一个A字，在副族元素族序的后面加一个B字；但在1962年英国化学家巴特利特（N. Bartelett，1932—）发现氙的化合物之前，把稀有气体元素只称作O族，把铁系和铂系合称为Ⅷ族，二者既不加A也不加B。而在发现重稀有气体元素也有化合物、并且具有不同的化合价之后，又把O族改为ⅧA族，把Ⅷ族改为ⅧB族。这种标识方式持续时间不太长，1986年国际纯粹化学和应用化学联合会提出建议，取消族的主副族之分，在单族式长周期表上，每一个纵行都称为一个族，从左至右共分为18个族，分别用阿拉伯数字的1～18表示。不过，为了照顾到传统的分族方法，在阿拉伯数字族序的下面，仍然可以再用罗马数字标上原来是几A族或几B族。而且，自20世纪50年代后，元素周期表内的横行被称为周期，从上到下共分为7个周期，并在稀有气体元素右侧，由下而上，为每一周期元素标出核外电子填充的几个主层符号（1～7电子主层的符号依次为K、L、M、N、O、P、Q）。并给表内每个元素，都标出充填在各个主层上的电子数（见表3-9），这是一种层次清晰的核外电子构型。待周期表中都像表3-8那样——给每个元素都标出价层电子构型后，就在每周期稀有气体元素填满的几个主层符号的右面，只标出ⅧA族各填入的电子数。另外，对于表格的底色，开始时只使用两种颜色，用以区分金属元素和非金属元素；后来使用四种颜色，用以区分s区、d区、f区和p区；少数把ⅠB族和ⅡB族合称为ds区的周期表，则用5种底色加以区别；近来又有人把稀有气体族从p区中分离出来，就用6种底色加以区别；而金属和非金属的区分，则用阶梯形粗线作为分界。而且发展到连元素符号也有颜色之别，用黑色符号表示稳定性元素，用红色符号表示放射性元素。

周期表各元素格内的原子参数，除了历来的原子量，1916年增加了原子序数，后来又逐渐增加了同位素和氧化数、不同形式的整个原子的核外电子构型或价层电子构型。在单独出版的元素周期表中，除了以上几项外，还标有原子半径、离子半径、原子体积、晶体结构、电负性、电离能、电子亲和能、标准电极势、电阻率、密度、硬度、比热容、沸点、熔点等。

元素周期表在形式上首先分为立体式、平面式和立体与平面相结合式三种类型。

立体式周期表开始于1862年尚古尔多的圆柱体螺旋式元素表。这种立体式

表3-9 化学元素核外电子构型周期表

周期＼族	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8	9 ⅧB	10	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA	电子层
1	1 氢 H 1																	2 氦 He 2	K
2	3 锂 Li 1 2	4 铍 Be 2 2											5 硼 B 3 2	6 碳 C 4 2	7 氮 N 5 2	8 氧 O 6 2	9 氟 F 7 2	10 氖 Ne 8 2	L K
3	11 钠 Na 1 8 2	12 镁 Mg 2 8 2											13 铝 Al 3 8 2	14 硅 Si 4 8 2	15 磷 P 5 8 2	16 硫 S 6 8 2	17 氯 Cl 7 8 2	18 氩 Ar 8 8 2	M L K
4	19 钾 K 1 8 8 2	20 钙 Ca 2 8 8 2	21 钪 Sc 2 9 8 2	22 钛 Ti 2 10 8 2	23 钒 V 2 11 8 2	24 铬 Cr 1 13 8 2	25 锰 Mn 2 13 8 2	26 铁 Fe 2 14 8 2	27 钴 Co 2 15 8 2	28 镍 Ni 2 16 8 2	29 铜 Cu 1 18 8 2	30 锌 Zn 2 18 8 2	31 镓 Ga 3 18 8 2	32 锗 Ge 4 18 8 2	33 砷 As 5 18 8 2	34 硒 Se 6 18 8 2	35 溴 Br 7 18 8 2	36 氪 Kr 8 18 8 2	N M L K
5	37 铷 Rb 1 8 18 8 2	38 锶 Sr 2 8 18 8 2	39 钇 Y 2 9 18 8 2	40 锆 Zr 2 10 18 8 2	41 铌 Nb 1 12 18 8 2	42 钼 Mo 1 13 18 8 2	43 锝 Tc 2 13 18 8 2	44 钌 Ru 1 15 18 8 2	45 铑 Rh 1 16 18 8 2	46 钯 Pd 0 18 18 8 2	47 银 Ag 1 18 18 8 2	48 镉 Cd 2 18 18 8 2	49 铟 In 3 18 18 8 2	50 锡 Sn 4 18 18 8 2	51 锑 Sb 5 18 18 8 2	52 碲 Te 6 18 18 8 2	53 碘 I 7 18 18 8 2	54 氙 Xe 8 18 18 8 2	O N M L K
6	55 铯 Cs 1 8 18 18 8 2	56 钡 Ba 2 8 18 18 8 2	★镧系 57~70；71 镥 Lu 2 9 32 18 8 2	72 铪 Hf 2 10 32 18 8 2	73 钽 Ta 2 11 32 18 8 2	74 钨 W 2 12 32 18 8 2	75 铼 Re 2 13 32 18 8 2	76 锇 Os 2 14 32 18 8 2	77 铱 Ir 2 15 32 18 8 2	78 铂 Pt 1 17 32 18 8 2	79 金 Au 1 18 32 18 8 2	80 汞 Hg 2 18 32 18 8 2	81 铊 Tl 3 18 32 18 8 2	82 铅 Pb 4 18 32 18 8 2	83 铋 Bi 5 18 32 18 8 2	84 钋 Po 6 18 32 18 8 2	85 砹 At 7 18 32 18 8 2	86 氡 Rn 8 18 32 18 8 2	P O N M L K
7	87 钫 Fr 1 8 18 32 18 8 2	88 镭 Ra 2 8 18 32 18 8 2	☆锕系 89~102；103 铹 Lr 2 9 32 32 18 8 2	104 𬬻 Rf 2 10 32 32 18 8 2	105 𬭊 Db 2 11 32 32 18 8 2	106 𬭳 Sg 2 12 32 32 18 8 2	107 𬭛 Bn 2 13 32 32 18 8 2	108 𬭶 Hs 2 14 32 32 18 8 2	109 鿏 Mt 2 15 32 32 18 8 2	110 𫟼 Ds 2 16 32 32 18 8 2	111 𬬭 Rg 2 17 32 32 18 8 2	112 Uub 2 18 32 32 18 8 2	113 Uut 3 18 32 32 18 8 2	114 Uuq 4 18 32 32 18 8 2	115 Uup 5 18 32 32 18 8 2	116 Uuh 6 18 32 32 18 8 2	7 18 32 32 18 8 2	118 Uuo 8 18 32 32 18 8 2	Q P O N M L K

★镧系	57 镧 La 2 9 18 18 8 2	58 铈 Ce 2 9 19 18 8 2	59 镨 Pr 2 8 21 18 8 2	60 钕 Nd 2 8 22 18 8 2	61 钷 Pm 2 8 23 18 8 2	62 钐 Sm 2 8 24 18 8 2	63 铕 Eu 2 8 25 18 8 2	64 钆 Gd 2 9 25 18 8 2	65 铽 Tb 2 8 27 18 8 2	66 镝 Dy 2 8 28 18 8 2	67 钬 Ho 2 8 29 18 8 2	68 铒 Er 2 8 30 18 8 2	69 铥 Tm 2 8 31 18 8 2	70 镱 Yb 2 8 32 18 8 2
☆锕系	89 锕 Ac 2 9 18 32 18 8 2	90 钍 Th 2 10 18 32 18 8 2	91 镤 Pa 2 9 20 32 18 8 2	92 铀 U 2 9 21 32 18 8 2	93 镎 Np 2 9 22 32 18 8 2	94 钚 Pu 2 8 24 32 18 8 2	95 镅 Am 2 8 25 32 18 8 2	96 锔 Cm 2 9 25 32 18 8 2	97 锫 Bk 2 8 27 32 18 8 2	98 锎 Cf 2 8 28 32 18 8 2	99 锿 Es 2 8 29 32 18 8 2	100 镄 Fm 2 8 30 32 18 8 2	101 钔 Md 2 8 31 32 18 8 2	102 锘 No 2 8 32 32 18 8 2

元素表继承人中的集大成者是加拿大化学家杜福（F. Dufour）。他从 1945 年到 1998 年，先后制作了高低错落式多面体和七级浮屠式五种模型，他都称之为三维元素周期表，但在中国未见流行。

平面式周期表又分为表格式和图形式两种类型。每一种类型又有细的划分。

表格式周期表包括竖向和横向两种类型。

其中竖向周期表历史不长，它胚胎于 1871 年门捷列夫的无框架式元素表，成长于 1901 年瓦尔克的竖向双八族周期表。这种形式的周期表继承者不多，直到 1979 年，世界纯粹化学和应用化学联合会公布“未确认元素和未知元素的临时符号，可用它们原子序数的三位数字音节中的第一个字母组成”（0～9 十个音节的第一个字母依次是 n、u、b、t、q、p、h、s、o、e，如原子序数为 123 的未知元素的临时符号为 Ubt）的规定许多年之后，才有人制定了一张包括 117 种元素（内含 6 种未确认元素）的竖向周期表，见表 3-10。

该表比起瓦尔克制定的表，不仅元素增多，而且使镧、锕二系的全部元素处于恰当位置，具有整体性强的优点，并且将氢由卤素族转移到碱金属族。不过，该表虽然是横向单族式超长周期表的一种空间转换形式，但让人观看起来，总觉得没有横向单族式超长周期表那样顺眼，所以不太流行。不过，在 2006 年出版的蔡善钰先生的《人造元素》一书中，仍可见到这种形式的周期表。

横向周期表肇始于 1864 年欧德林和迈尔两人的元素表。这种横向周期表的继承人最多，后来的牛兰兹、门捷列夫、布拉乌勒尔、维尔纳、拉姆赛、柯赛尔和西博格等人，都是各有千秋的横向元素周期表的卓越制表者。而且，横向周期表的样式也最多，可分为两类。

第一类是 f 区的镧、锕二系元素与 s、d、p 三区元素分开，在 s、d、p 三区元素共同居住的高楼大厦门前，又把 1945 年西博格“搭盖”的两排“小平房”推倒，重新为 f 区元素另外盖了一排“小二层楼”，“楼上”住镧系、“楼下”住锕系。发展到现在，主要有以下两种形式。

第一种形式为双族式元素短周期表（见表 3-11）。所谓双族，是指全表分为 8 个族，用罗马数字表示的每个族序下，都包括用 A、B 表示的主族和副族两族元素，左右各占一个纵行。只不过全部 A 族和多数 B 族，在同一个周期里都是只安排一种元素。只有ⅧB 族在 4～7 周期里，每周期都安排了 3 种元素。

该表起源于 1902 年布拉乌勒尔把横行标为列的 9 族（Ⅰ至Ⅷ族加一个 O 族）短周期表，经过 1916 年柯赛尔首先按原子序数排列的 9 族短周期表，又不断发展完善而来。此表中，原来的主、副族元素在每个族序下共占一行，同一周期成员上下排列，现在改成主、副族元素在每个族序下不仅上下排列，而且同一周期成员左右分开；把主表外原来只有一个镧系的 f 区扩大到拥有并列的镧、锕二系，而且把原来全表止于 92 号元素，增加到 117 个元素。这种表的优点是，便于把同一族序下的主、副族元素的化学性质进行比较；它的缺点是，一张元素周

表3-10 竖向元素周期表

1	2	3	4	5	6	7	周期	族	区
1 H 氢	3 Li 锂	11 Na 钠	19 K 钾	37 Rb 铷	55 Cs 铯	87 Fr 钫	1	ⅠA	s
	4 Be 铍	12 Mg 镁	20 Ca 钙	38 Sr 锶	56 Ba 钡	88 Ra 镭	2	ⅡA	
					57 La 镧	89 Ac 锕			f
					58 Ce 铈	90 Th 钍			
					59 Pr 镨	91 Pa 镤			
					60 Nd 钕	92 U 铀			
					61 Pm 钷	93 Np 镎			
					62 Sm 钐	94 Pu 钚			
					63 Eu 铕	95 Am 镅			
					64 Gd 钆	96 Cm 锔			
					65 Tb 铽	97 Bk 锫			
					66 Dy 镝	98 Cf 锎			
					67 Ho 钬	99 Es 锿			
					68 Er 铒	100 Fm 镄			
					69 Tm 铥	101 Md 钔			
					70 Yb 镱	102 No 锘			
			21 Sc 钪	39 Y 钇	71 Lu 镥	103 Lr 铹	3	ⅢB	d
			22 Ti 钛	40 Zr 锆	72 Hf 铪	104 Rf 𬬻	4	ⅣB	
			23 V 钒	41 Nb 铌	73 Ta 钽	105 Db 𬭊	5	ⅤB	
			24 Cr 铬	42 Mo 钼	74 W 钨	106 Sg 𬭳	6	ⅥB	
			25 Mn 锰	43 Tc 锝	75 Re 铼	107 Bh 𬭛	7	ⅦB	
			26 Fe 铁	44 Ru 钌	76 Os 锇	108 Hs 𬭶	8	ⅧB	
			27 Co 钴	45 Rh 铑	77 Ir 铱	109 Mt 鿏	9		
			28 Ni 镍	46 Pd 钯	78 Pt 铂	110 Ds 𫟼	10		
			29 Cu 铜	47 Ag 银	79 Au 金	111 Rg 𬬭	11	ⅠB	
			30 Zn 锌	48 Cd 镉	80 Hg 汞	112 Uub	12	ⅡB	
	5 B 硼	13 Al 铝	31 Ga 镓	49 In 铟	81 Tl 铊	113 Uut	13	ⅢA	p
	6 C 碳	14 Si 硅	32 Ge 锗	50 Sn 锡	82 Pb 铅	114 Uuq	14	ⅣA	
	7 N 氮	15 P 磷	33 As 砷	51 Sb 锑	83 Bi 铋	115 Uup	15	ⅤA	
	8 O 氧	16 S 硫	34 Se 硒	52 Te 碲	84 Po 钋	116 Uuh	16	ⅥA	
	9 F 氟	17 Cl 氯	35 Br 溴	53 I 碘	85 At 砹	117—	17	ⅦA	
2 He 氦	10 Ne 氖	18 Ar 氩	36 Kr 氪	54 Xe 氙	86 Rn 氡	118 Uuo	18	ⅧA	

表3-11 双族式元素短周期表

族/周期	Ⅰ A	Ⅰ B	Ⅱ A	Ⅱ B	Ⅲ B	Ⅲ A	Ⅳ B	Ⅳ A	Ⅴ B	Ⅴ A	Ⅵ B	Ⅵ A	Ⅶ B	Ⅶ A	Ⅷ B			Ⅷ A
1	1 H 氢																	2 He 氦
2	3 Li 锂		4 Be 铍			5 B 硼		6 C 碳		7 N 氮		8 O 氧		9 F 氟				10 Ne 氖
3	11 Na 钠		12 Mg 镁			13 Al 铝		14 Si 硅		15 P 磷		16 S 硫		17 Cl 氯				18 Ar 氩
4	19 K 钾		20 Ca 钙		21 Sc 钪		22 Ti 钛		23 V 钒		24 Cr 铬		25 Mn 锰		26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	
4		29 Cu 铜		30 Zn 锌		31 Ga 镓		32 Ge 锗		33 As 砷		34 Se 硒		35 Br 溴				36 Kr 氪
5	37 Rb 铷		38 Sr 锶		39 Y 钇		40 Zr 锆		41 Nb 铌		42 Mo 钼		43 Tc 锝		44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	
5		47 Ag 银		48 Cd 镉		49 In 铟		50 Sn 锡		51 Sb 锑		52 Te 碲		53 I 碘				54 Xe 氙
6	55 Cs 铯		56 Ba 钡		★镧系57—70 71 Lu 镥		72 Hf 铪		73 Ta 钽		74 W 钨		75 Re 铼		76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	
6		79 Au 金		80 Hg 汞		81 Tl 铊		82 Pb 铅		83 Bi 铋		84 Po 钋		85 At 砹				86 Rn 氡
7	87 Fr 钫		88 Ra 镭		☆锕系89—102 103 Lr 铹		104 Rf 𬬻		105 Db 𬭊		106 Sg 𬭳		107 Bh 𬭛		108 Hs 𬭶	109 Mt 鿏	110 Ds 𫟼	
7		111 Rg 𬬭		112 Uub		113 Uut		114 Uuq		115 Uup		116 Uuh		—				118 Uuo

★镧系	57 La 镧	58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70 Yb 镱
☆锕系	89 Ac 锕	90 Th 钍	91 Pa 镤	92 U 铀	93 Np 镎	94 Pu 钚	95 Am 镅	96 Cm 锔	97 Bk 锫	98 Cf 锎	99 Es 锿	100 Fm 镄	101 Md 钔	102 No 锘

期表分为一大一小互不相连的两部分，整体性差。

第二种形式为单族式元素长周期表（见表 3-12）。所谓单族，是指全表分为双 8 族，每个族序下只包括或主族或副族的一族元素，分别用 A、B 作标识。它是把 1922 年玻尔的塔形周期表或 1905 年维尔纳的超长周期表一分为二——将镧、锕二系移向表外的一种空间变化形式。经过 1945 年西博格对长周期表的定型，又不断发展完善，将 89 号至 96 号元素都从 d 区归人 f 区的锕系，收入了截止到 2004 年，全世界共发现的 117 种元素；而且，真正按照原子的核外电子排布规律进行分区，并把镧、锕二系都定员为玻尔早就认定的 14 种元素，而不再是西博格表中的 15 种元素（因为这 15 种元素只应该在ⅢB 族共占一格，而不应该都作为镧系或锕系成员）；同时还兼用了 1986 年国际纯粹化学和应用化学联合会推荐的标识族序的最新方法——把主表中的每一纵行都划为一族——18 个纵行共分为 18 族，每个族序都用阿拉伯数字标识。这种表的优点是，各区独立，主副族层次分明，无论是表的主体部分还是镧锕二系，每一纵行元素中原子的价层电子构型基本上都是一致的，只有 d 区和 f 区的 19 种元素例外；缺点是整体性差。

第二类是为了避免整体性差的缺点，把 f 区的镧、锕二系元素都与 s、d、p 三区元素全放在一个表内，组成一种整体式周期表。发展到现在主要有以下 5 种形式，而且前 3 种形式还有点大同小异。

第一种形式为同时标有周期和列的短周期表（见表 3-13）。这种形式的表最早见于 1871 年门捷列夫有框架结构的短周期表。当时他把表中的列称之为类。1906 年门捷列夫又制作了一张这样的周期表，但是比起 35 年前，自己并没有实质性的进展。较之门捷列夫 1871 年有框架结构的短周期表，1902 年布拉乌勒尔制成的短周期表反而比其更具有长足的进步。

若以单族式长周期表做参照物，表中的所谓列内涵是不尽相同的。前面的 3 个列与前面的 3 个周期相同，都是只包括 1 个横行，而且全是主族元素。后面的 4～11 列则分为两种情况：在 4 周期和 5 周期中各有两列，每一列中也是只有 1 个横行，第 1 列中主族的 s 区两种元素在前，副族的 d 区前 8 种元素在后，共 10 种元素；第 2 列中副族的 d 区末尾两种元素在前，主族的 p 区 6 种元素在后，共 8 种元素。在 6 周期和 7 周期中也各有两列，但是每一列的横行有多有少。第 8 列中有 4 个横行，第一行只排了 s 区的两种主族元素，第二、三行，依次各排了镧系或锕系中前后 7 种元素，第四行只排了 d 区的前 8 种元素；第 9 列与 4 周期和 5 周期中的第二列一样，先排了 d 区末尾的两种副族元素，后排了 p 区的 5～6 种主族元素。表中的主副族没有 A、B 标识，而是以主族元素化学符号在前、原子序数在后，副族元素原子序数在前、化学符号在后进行区别。这种表格的优点是整体性强，它的最大缺点则是把本来只属于 1 个Ⅲ族的镧系元素，人为地分成了 6 个族。这样，虽然同处于Ⅲ族的镧、钆和同处于Ⅳ族的铈、铽，它们的最高

表3-12 单族式元素长周期表

族 / 周期	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 ⅧB	9 ⅧB	10 ⅧB	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1	1 H 氢																	2 He 氦
2	3 Li 锂	4 Be 铍											5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖
3	11 Na 钠	12 Mg 镁											13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩
4	19 K 钾	20 Ca 钙	21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶	39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	★57—70 / 71 Lu 镥	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡
7	87 Fr 钫	88 Ra 镭	☆89—102 / 103 Lr 铹	104 Rf 𬬻	105 Db 𬭊	106 Sg 𬭳	107 Bh 𬭛	108 Hs 𬭶	109 Mt 鿏	110 Ds 𫟼	111 Rg 𬬭	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 —	118 Uuo

★镧系	57 La 镧	58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70 Yb 镱
☆锕系	89 Ac 锕	90 Th 钍	91 Pa 镤	92 U 铀	93 Np 镎	94 Pu 钚	95 Am 镅	96 Cm 锔	97 Bk 锫	98 Cf 锎	99 Es 锿	100 Fm 镄	101 Md 钔	102 No 锘

表3-13　带周期和列的化学元素短周期表

周期 \ 列	族	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ			
1	1	H氢 1										He 氦 2
2	2	Li 锂 3	Be 铍 4	B硼 5	C碳 6	N氮 7	O 氧 8	F 氟 9				Ne 氖 10
3	3	Na钠 11	Mg 镁12	Al 铝 13	Si 硅 14	P 磷 15	S硫 16	Cl 氯 17				Ar 氩 18
4	4	K钾 19	Ca钙 20	21 钪 Sc	22 钛 Ti	23 钒 V	24 铬 Cr	25 锰 Mn	26 铁 Fe	27 钴 Co	28 镍 Ni	
	5	29 Cu 铜	30 锌 Zn	Ga 镓 31	Ge锗 32	As 砷 33	Se 硒 34	Br 溴 35				Kr 氪 36
5	6	Rb铷 37	Sr 锶 38	39 钇 Y	40 锆 Zr	41 铌 Nb	42 钼 Mo	43 锝 Tc	44 钌 Ru	45 铑 Rh	46 钯 Pd	
	7	47Ag银	48 镉 Cd	In 铟 49	Sn 锡 50	Sb 锑 51	Te 碲 52	I 碘 53				Xe 氙 54
6	8	Cs 铯 55	Ba 钡 56									
				57 镧 La	58 铈 Ce	59 镨 Pr	60 钕 Nd	61 钷 Pm	62 钐 Sm	63 铕 Eu		
				64 钆 Gd	65 铽 Tb	66 镝 Dy	67 钬 Ho	68 铒 Er	69 铥 Tm	70 镱 Yb		
				71 镥 Lu	72 铪 Hf	73 钽 Ta	74 钨 W	75 铼 Re	76 锇 Os	77 铱 Ir	78 铂 Pt	
	9	79 金 Au	80 汞Hg	Tl 铊 81	Pb 铅 82	Bi 铋 83	Po 钋 84	At 砹 85				Rn 氡 86
7	10	Fr 钫 87	Ra镭 88									
				89 锕 Ac	90 钍 Th	91 镤 Pa	92 铀 U	93 镎 Np	94 钚 Pu	95 镅 Am		
				96 锔 Cm	97 锫 Bk	98 锎 Cf	99 锿 Es	100 镄 Fm	101 钔 Md	102 锘 No		
				103 铹 Lr	104 𬬻 Rf	105 𬭊 Db	106 𬭳 Sg	107 𬭛 Bh	108 𬭶 Hs	109 鿏 Mt	110 𫟼 Ds	
	11	111 𬬭Rg	112 Uub	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	—117				Uuo 118

化合价均与其所在族的序号一致，但其余10种镧系元素的最高化合价，就跟它们所在族的序号不一致了。这又直接导致它们的化学性质与所在族其他元素的化学性质缺乏相似性，甚至大相径庭。不仅镧系元素这样，锕系元素也基本如此。另外，此表还有一个缺点，就是结构零乱。

第二种形式为标有电子主层数（*n* 值）、电子亚层和各层轨道分别容纳多少个电子的元素周期表（见表3-14）。它开始出现于原子的核外电子排布规律被揭示之后，又经过发展演变而来。该表的优点是层次分明，等长的横行中元素都属于一个区；虽然镧、锕二系非常正确地被安排到了s、d亚层之间，但是，除了它们当中只有两个领头元素对应于一个Ⅲ族外，其余元素有的所在族与同一纵行上方的族序相同，有的则无族可归。虽然各电子亚层包括哪些元素一目了然，也可以看出价层电子正常排列的元素，它们的价层电子结构怎样，但是，结构零散、参差不齐的缺点十分明显。

第三种形式为三族式元素长周期表（见表3-15）。所谓三族，是指在全表划分的8族里，除Ⅷ族中只包括A、B两族元素外，其余每个族中都包括A、B、C三族元素，而且左中右分开，各占一个纵行。A为主族元素，B为副族元素，C为次副族（f区）元素。这种表创始较晚，只有整体性强一个优点，缺点是不仅结构零乱，而且把镧锕二系元素中的各14个成员，均分别放进了7个族内，既破坏了同一纵行元素价层电子构型相同的规律性，又破坏了同族元素化学性质基本相似的规律性。

第四种形式为单族式兼镧、锕二系化学元素长周期表（见表3-16）。它的前5个周期对元素的排列，与单族式周期表完全相同，只是在第6、7周期中，分别兼容了镧系和锕系。1972年，美国世界级的科普作家阿西莫夫（I. Asimov）著的《从元素到基本粒子》一书中，就绘制了一张与此类似的元素周期表，上面收录的105种元素，都标有元素符号、原子序数和原子量。因为他把71号元素镥放在了碘的下面，把103号元素铹放在了砹的下面，这样就使镧、锕后面的各14种元素，都分别放进了4～17十四个不同的小族内。与表3-15比较起来，只是结构比较紧凑，但是主要的弊病一样，既破坏了同一纵行元素价层电子构型相同的规律，又破坏了同族元素化学性质基本相似的规律。

第五种形式为单族式超长周期表（见表3-17）。它萌生于1894年汤姆生的塔式周期表，经过1905年维尔纳的超长周期表增设锕系，又加以改进和不断充实新元素而来。它的结构特点是，每一个区的元素都集中排列在一起，而且按照价层电子排列顺序，在第六周期和第七周期将s区、f区、d区和p区依次排列。每一纵行中的元素，价层电子构型基本上都是一致的，只有19种元素例外；每一族中的元素，化学性质都有很多的相似性。该表的优点是整体性很强、层次最分明；缺点是篇幅太长，作为书中的附表必须折叠才行。

纵观所有横向元素周期表，总起来权衡利弊，把主副族和次副族元素集中排

表3-14　带电子主层数和亚层电子数的化学元素周期表

周期	n值和亚层 \ 族 价层电子数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ			Ⅰ	Ⅱ				
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1s	1 氢 H	2 氦 He														
2	2s	3 锂 Li	4 铍 Be														
	2p			5 硼 B	6 碳 C	7 氮 N	8 氧 O	9 氟 F	10 氖 Ne								
3	3s	11 钠 Na	12 镁 Mg														
	3p			13 铝 Al	14 硅 Si	15 磷 P	16 硫 S	17 氯 Cl	18 氩 Ar								
4	4s	19 钾 K	20 钙 Ca														
	3d			21 钪 Sc	22 钛 Ti	23 钒 V	24 铬 Cr	25 锰 Mn	26 铁 Fe	27 钴 Co	28 镍 Ni	29 铜 Cu	30 锌 Zn				
	4p			31 镓 Ga	32 锗 Ge	33 砷 As	34 硒 Se	35 溴 Br	36 氪 Kr								
5	5s	37 铷 Rb	38 锶 Sr														
	4d			39 钇 Y	40 锆 Zr	41 铌 Nb	42 钼 Mo	43 锝 Tc	44 钌 Ru	45 铑 Rh	46 钯 Pd	47 银 Ag	48 镉 Cd				
	5p			49 铟 In	50 锡 Sn	51 锑 Sb	52 碲 Te	53 碘 I	54 氙 Xe								
6	6s	55 铯 Cs	56 钡 Ba														
	4f			57 镧 La	58 铈 Ce	59 镨 Pr	60 钕 Nd	61 钷 Pm	62 钐 Sm	63 铕 Eu	64 钆 Gd	65 铽 Tb	66 镝 Dy	67 钬 Ho	68 铒 Er	69 铥 Tm	70 镱 Yb
	5d			71 镥 Lu	72 铪 Hf	73 钽 Ta	74 钨 W	75 铼 Re	76 锇 Os	77 铱 Ir	78 铂 Pt	79 金 Au	80 汞 Hg				
	6p			81 铊 Tl	82 铅 Pb	83 铋 Bi	84 钋 Po	85 砹 At	86 氡 Rn								
7	7s	87 钫 Fr	88 镭 Ra														
	5f			89 锕 Ac	90 钍 Th	91 镤 Pa	92 铀 U	93 镎 Np	94 钚 Pu	95 镅 Am	96 锔 Cm	97 锫 Bk	98 锎 Cf	99 锿 Es	100 镄 Fm	101 钔 Md	102 锘 No
	6d			103 铹 Lr	104 𬬻 Rf	105 𬭊 Db	106 𬭳 Sg	107 𬭛 Bh	108 𬭶 Hs	109 鿏 Mt	110 𫟼 Ds	111 𬬭 Rg	112Uub				
	7p			113Uut	114Uuq	115Uup	116Uuh	117—	118Uuo								

表3-15 三族式化学元素长周期表

周期＼族	Ⅰ A	Ⅰ B	Ⅰ C	Ⅱ A	Ⅱ B	Ⅱ C	Ⅲ A	Ⅲ B	Ⅲ C	Ⅳ A	Ⅳ B	Ⅳ C	Ⅴ A	Ⅴ B	Ⅴ C	Ⅵ A	Ⅵ B	Ⅵ C	Ⅶ A	Ⅶ B	Ⅶ C	Ⅷ A	Ⅷ B		
1	1 H 氢																					2 He 氦			
2	3 Li 锂			4 Be 铍			5 B 硼			6 C 碳			7 N 氮			8 O 氧			9 F 氟			10 Ne 氖			
3	11 Na 钠			12 Mg 镁			13 Al 铝			14 Si 硅			15 P 磷			16 S 硫			17 Cl 氯			18 Ar 氩			
4	19 K 钾			20 Ca 钙				21 Sc 钪			22 Ti 钛			23 V 钒			24 Cr 铬			25 Mn 锰			26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍
		29 Cu 铜			30 Zn 锌		31 Ga 镓			32 Ge 锗			33 As 砷			34 Se 硒			35 Br 溴			36 Kr 氪			
5	37 Rb 铷			38 Sr 锶				39 Y 钇			40 Zr 锆			41 Nb 铌			42 Mo 钼			43 Tc 锝			44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯
		47 Ag 银			48 Cd 镉		49 In 铟			50 Sn 锡			51 Sb 锑			52 Te 碲			53 I 碘			54 Xe 氙			
6	55 Cs 铯			56 Ba 钡					57 La 镧			58 Ce 铈			59 Pr 镨			60 Nd 钕			61 Pm 钷				
			62 Sm 钐			63 Eu 铕			64 Gd 钆			65 Tb 铽			66 Dy 镝			67 Ho 钬			68 Er 铒				
			69 Tm 铥			70 Yb 镱		71 Lu 镥			72 Hf 铪			73 Ta 钽			74 W 钨			75 Re 铼			76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂
		79 Au 金			80 Hg 汞		81 Tl 铊			82 Pb 铅			83 Bi 铋			84 Po 钋			85 At 砹			86 Rn 氡			
7	87 Fr 钫			88 Ra 镭					89 Ac 锕			90 Th 钍			91 Pa 镤			92 U 铀			93 Np 镎				
			94 Pu 钚			95 Am 镅			96 Cm 锔			97 Bk 锫			98 Cf 锎			99 Es 锿			100 Fm 镄				
			101 Md 钔			102 No 锘		103 Lr 铹			104 Rf 𬬻			105 Db 𬭊			106 Sg 𬭳			107 Bh 𬭛			108 Hs 𬭶	109 Mt 鿏	110 Ds 𫟼
		111 Rg 𬬭			112 Uub		113 Uut			114 Uuq			115 Uup			116 Uuh			117 —			118 Uuo			

表 3-16　单族式兼镧、锕二系化学元素长周期表

族 周期	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 ⅧB	9 ⅧB	10 ⅧB	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1	1 氢 H																	2 氦 He
2	3 锂 Li	4 铍 Be											5 硼 B	6 碳 C	7 氮 N	8 氧 O	9 氟 F	10 氖 Ne
3	11 钠 Na	12 镁 Mg											13 铝 Al	14 硅 Si	15 磷 P	16 硫 S	17 氯 Cl	18 氩 Ar
4	19 钾 K	20 钙 Ca	21 钪 Sc	22 钛 Ti	23 钒 V	24 铬 Cr	25 锰 Mn	26 铁 Fe	27 钴 Co	28 镍 Ni	29 铜 Cu	30 锌 Zn	31 镓 Ga	32 锗 Ge	33 砷 As	34 硒 Se	35 溴 Br	36 氪 Kr
5	37 铷 Rb	38 锶 Sr	39 钇 Y	40 锆 Zr	41 铌 Nb	42 钼 Mo	43 锝 Tc	44 钌 Ru	45 铑 Rh	46 钯 Pd	47 银 Ag	48 镉 Cd	49 铟 In	50 锡 Sn	51 锑 Sb	52 碲 Te	53 碘 I	54 氙 Xe
6	55 铯 Cs	56 钡 Ba	57 镧 La	58 铈 Ce	59 镨 Pr	60 钕 Nd	61 钷 Pm	62 钐 Sm	63 铕 Eu	64 钆 Gd	65 铽 Tb	66 镝 Dy	67 钬 Ho	68 铒 Er	69 铥 Tm	70 镱 Yb		
			71 镥 Lu	72 铪 Hf	73 钽 Ta	74 钨 W	75 铼 Re	76 锇 Os	77 铱 Ir	78 铂 Pt	79 金 Au	80 汞 Hg	81 铊 Tl	82 铅 Pb	83 铋 Bi	84 钋 Po	85 砹 At	86 氡 Rn
7	87 钫 Fr	88 镭 Ra	89 锕 Ac	90 钍 Th	91 镤 Pa	92 铀 U	93 镎 Np	94 钚 Pu	95 镅 Am	96 锔 Cm	97 锫 Bk	98 锎 Cf	99 锿 Es	100 镄 Fm	101 钔 Md	102 锘 No		
			103 铹 Lr	104 𬬻 Rf	105 𬭊 Db	106 𬭳 Sg	107 𬭛 Bh	108 𬭶 Hs	109 鿏 Mt	110 𫟼 Ds	111 𬬭 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 —	118 Uuo

表3-17 单

	s 区															
族 周期	I ⅠA															
1	1 H 氢	2 ⅡA														
2	3 Li 锂	4 Be 铍														
3	11 Na 钠	12 Mg 镁														
4	19 K 钾	20 Ca 钙														
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶	f 区													
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	57 La 镧	58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70
7	87 Fr 钫	88 Ra 镭	89 Ac 锕	90 Th 钍	91 Pa 镤	92 U 铀	93 Np 镎	94 Pu 钚	95 Am 镅	96 Cm 锔	97 Bk 锫	98 Cf 锎	99 Es 锿	100 Fm 镄	101 Md 钔	10

超长周期表

														p区
									p区					18 ⅧA
									13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	2 He 氦
d区									5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖
4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8	9 Ⅷ B	10	11 ⅠB	12 ⅡB	13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩
22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪
40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡
104 Rf 𬬻	105 Db 𬭊	106 Sg 𬭳	107 Bh 𬭛	108 Hs 𬭶	109 Mt 鿏	110 Ds 𫟼	111 Rg 𬬭	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 —	118 Uuo

列者，除超长周期表外皆弊大于利，其余者则是避免了形式上的小缺点，却导致了性质上的大毛病。两利相权从其重，两害相权从其轻，还是把次副族元素与主副族元素分开排列利大弊小，尤以单族式长周期表最受欢迎，在各种教科书中采用率最高。

在平面周期表类的图形周期表中，也出现了许多形式。粗略地讲就有蜗牛形周期表、螺旋形周期表、环形周期表、圆形周期表、梯形周期表、折扇形周期表、三角形周期表、宝塔形周期表和量子形式周期表等。虽然形式各样，但万变不离其宗。所有的图形周期表都不过是表格式周期表不同的空间表现形式而已；而且还有些图形周期表为了单纯地追求形式美，却破坏了元素内部联系的和谐统一。比如1940年刚发现钫不久制作的环形周期表和20世纪90年代制作的梯形周期表，它们都是超长周期表的一种空间结构的变化形式，前者为了把每个小族元素都放在一条纵线上，便顾此失彼地使锂和铍两个元素也占据了相当于一个周期的环形；后者为了维持从右至左逐级下降的阶梯形式，便削足适履地将本来应在f区左侧的s区元素，硬插入d区和p区之间，明显地破坏了按价层电子充填规律排布元素的次序性。

当然，图形周期表并非全部如此，也有使用性较强的，比如折扇形周期表（见图3-6）和宝塔形周期表（见图3-7）。

折扇形周期表就是超长周期表上窄下宽的一种展开形式，不仅具有超长周期表的全部优点，而且还避免了它的缺点。如果在真正的盛夏消暑工具——折扇上印上这种形式的元素周期表，这对于广大中学生和化学老师来说，要比印有明星人物的折扇要高雅得多，也实用得多。玲珑折扇嘎然打开，化学元素一览无余，摇之生风，观之增智。

宝塔形周期表源于1895年汤姆生的塔形周期表，经过1922年玻尔的塔形周期表不断发展而来。1989年，美国化学家詹逊（W. B. Jensen）又制作了一种包括109种已知元素的塔形周期表，并用原子序数一直填满了第七周期。由于塔形周期表具有造型美观、层次分明和整体性强的优点，反映远景规划的未来周期表，便情有独钟地选择了它（见图3-7）。

不过，在当今的平面式周期表中，各族元素按原子序数由小到大的排列顺序，都是清一色的从上往下排列。虽然这种排列形式起步较晚，从1894年汤姆生的塔形元素周期表才正式开始。但因后人追随者众多，便发展成了一统天下。其实这种排列方式在发展过程中暴露出了一种内在的不和谐性，它十分明显地表现在元素周期表左侧附有“电子主层”和“ⅧA族电子数”者。电子和电子层在元素的原子内，本来都是由少到多、从下往上地逐渐增加，而在表中无论是电子和电子层，却都是从上往下逐渐增加。

因此，无论从内容的要求还是从形式的发展，还应有按原子序数由小到大排列、从下往上安排的另一种类型。因为元素的生成过程，在宇宙和天体演化中，

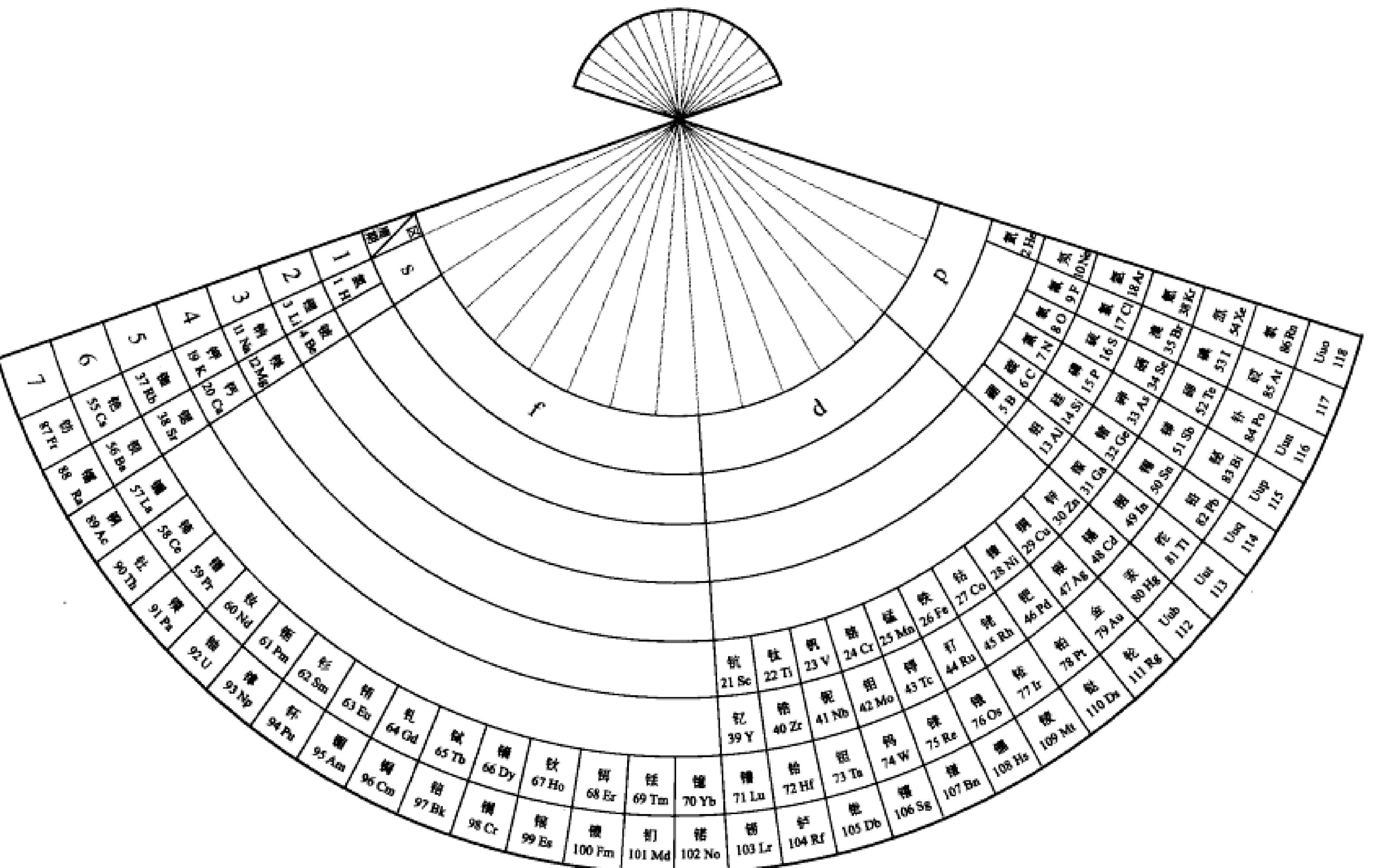


图 3-6　折扇形元素周期表

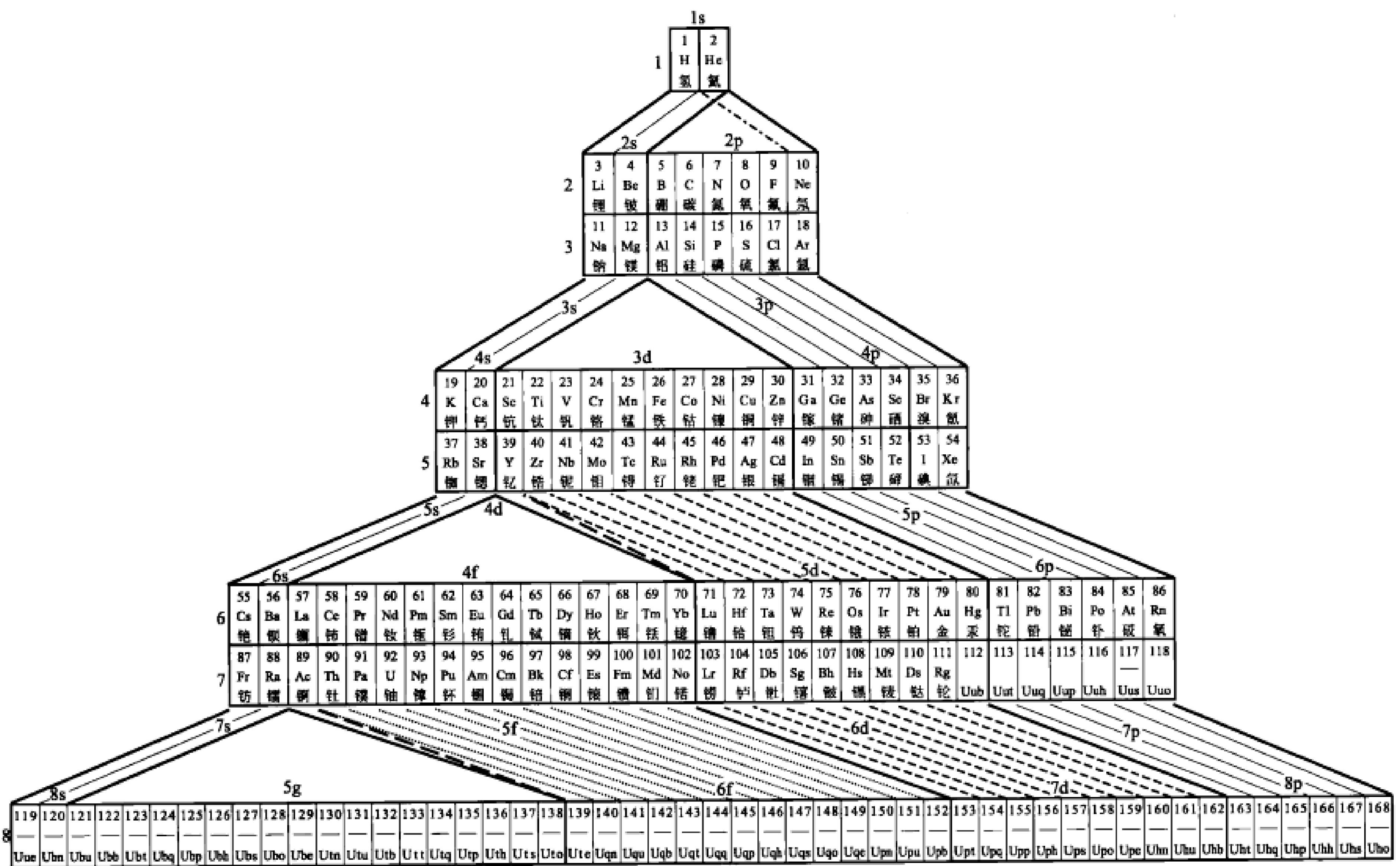


图 3-7 宝塔形远景规划元素周期表

无论是原子量还是原子序数都是按由小到大的顺序合成的；元素核外电子的充填，电子主层数及其所属的电子亚层，也是按照能级由低到高、距核由近到远地充填的。1862 年尚古尔多的圆柱体螺旋式元素图、1869 年迈耳的元素体积周期性变化图，都是恰当的反映了这种自然规律；1939 年鲍林的近似能级图、1963 年刘少炽的价层电子充填规律周期表，也是恰当的反映了这一自然规律。然而在元素周期表成长过程中，这种可避免上述不和谐现象的形式却无人问津，相对于花样繁多的各种平面式周期表，不免是一种缺憾。本书作者不揣浅陋，将全书最后所附的化学元素周期表 2，制成了这样一种类型的元素周期表。虽然人们已经非常习惯于以往的形式，对此种形式初看起来难免感到有些别扭，甚至可能遭到“多此一举”的指责；但在学术上，我们还是弘扬一下百家争鸣、百花齐放的精神。

立体与平面相结合式周期表，实际上就是在平面的单族式长周期表的基础上，又利用格子的间隔大小不同和颜色浓淡差异的渲染、烘托，给人以高低、虚实、错落有致的立体感觉。虽然问世较晚，但在国内、国外都有这种类型。20 世纪末，英国化学家彼德·阿特金斯在《周期王国》一书中，分别反映各种元素的原子质量、原子直径、固体密度和电离势能的示意图，都是采用的这种形式。进入 21 世纪，我国人民教育出版社化学室设计制作的《元素周期表》，高胜利、陈三平、谢钢编著的《化学元素周期表》中，正面的“元素电子亲和能周期性变化的形象示意图”，也是采用的这种形式。它可使化学元素周期表这种小巧玲珑、得心应手的学习工具，又成了一种含蕴丰富、赏心悦目的艺术品。

3.8 莫衷一是的氢元素位置

氢这个天字第一号的元素非常特殊。其余所有元素的各种原子，原子核里不仅既有质子又有中子，而且一般都是中子比质子的数量多。但是氢丰度最高同位素的原子核里，竟然没有一个中子，只有一个孤零零的质子，其质量仅有 1.673×10^{-27}kg。它与一个电子加在一起的整个氢-1 原子的质量，还没有一个中子的质量大。若将周期表中两个相邻元素的原子量进行比较，氢与相邻元素的差值比率（不是绝对值）最大，氦的原子量几乎是它的 4 倍。而且，氢的原子量不仅与地球环境中所有的元素比是最轻的，就是它跟宇宙中那些基本粒子一级的超子和共振子相比也轻不少。尤其是与截塔（Z）粒子比起来悬殊更大，仅为 Z 粒子质量 16.259×10^{-20}kg 的大约 1/97。但是，就是这种质量最小、结构最简单的元素，在整个宇宙的元素成员中却具有压倒一切的绝对优势，它占了所有元素总质量的大约百分之七十！无论是星云、星系、恒星和类星体的组成，都是氢元素居于遥遥领先的地位。

氢在大自然中非常特殊，氢在周期表中同样也很特殊。

对于其他元素在周期表上处于什么位置这个问题，好像都很容易解决，只要按照价层电子构型处理或者按照性质处理就可以了，绝大多数都是没有异议的。比如氦元素虽然按价层电子构型应该放在ⅡA族，但按其化学性质把它放在ⅡA族却是格格不入的。因为碱土金属元素的原子可在化学反应中失去电子，属于相当活泼的金属元素；而氦的原子则不能在化学反应中失去电子，属于惰性十足的非金属元素。若把氦放在ⅧA族，却是水乳交融的。所以，拉姆赛一开始建立惰性气体族时便是这样安排的，就是在发现了原子的价层电子排布规律以后，绝大多数制表人也是这样安排的，只有个别制表者把氦放在两处——既放在ⅡA族，又放在ⅧA族。但是到氢这里，问题就变得相当复杂起来。

氢在周期表上的位置从历史渊源上讲，在原子的价层电子构型发现以前很久，便出现了多种不同的安排。第一种是把氢放在卤素的上端，最早见于1866年牛兰兹的元素八音律表；第二种是把氢放在碱金属的上端，最早见于1871年门捷列夫的8族周期表；第三种是把氢既放在卤素的上端，又放在碱金属的上端，最早见于1894年汤姆生的塔形周期表。

这三种安排方式都后继有人，但以追随门捷列夫者居多。不过问题并没有到此结束。在价层电子构型被发现以后，对氢的安排也丝毫没有束缚。不但1989年美国化学家詹逊的塔形周期表仍然既把氢放在ⅠA族，又把氢放在ⅦA族；而且又出现了一种更奇特的安排——把氢放在单族式长周期表ⅧB族中央的上方，与氦处于同一水平线上的位置。无论国外、国内，现在都有这样安排者。比如英国世界级多产科普作家阿特金斯，在《周期王国》一书中的周期表是这样安排的；我国高胜利等人，在西北大学出版社出版的单张《化学元素周期表》，也是这样安排的。

把氢放在周期表不同位置的安排者，他们都各有各的理由，但是谁的理由也不太充分，没有一个具有压倒他方的绝对优势。

主张把氢放在ⅠA族的理由是，因为氢跟ⅠA族碱金属元素一样，最外主层上都是只有一个电子，价层电子构型均为ns^1；失去这个唯一的价电子后，皆可成为正一价阳离子。氢在化合物中不仅可以被金属元素置换，而且在超低温下还可以变成金属氢，成为热和电的良导体。

主张把氢放在ⅦA族的理由是，因为氢跟ⅦA族中卤素元素一样，最外主层上的电子都是只差一个就满员，得到一个电子后皆可以成为负一价阴离子；而且在常温下均以气体状态存在，全是用共价键的形式组成双原子分子。在与碱金属发生化学反应时，都可以形成离子型化合物，就连化合物的分子式都是相似的。另外，氢的晶体类型也与卤素一样，都是由范德华力结合在一起的分子晶体。

主张把氢既放在ⅠA族又放在ⅦA族的理由是，既然对以上两种安排公说公有理、婆说婆有理，谁也说服不了谁，谁又难以驳倒对方，那就干脆给氢安两个家。

主张把氢放在ⅧB族中央上方与氦同一水平线上的理由是，无论是碱金属族还是卤素族，谁都没有单独接纳氢元素的充足理由，但谁的理由又不容忽视。氢虽然和碱金属的价层电子构型相似，但在化学反应中，氢既可失去电子显正一价，又可获得电子显负一价；而碱金属只能失去电子显正一价；并且，纵是同为正一价离子，碱金属结合在晶体中，而氢只能结合在气体化合物或水合物里。氢虽然与卤素一样都可以获得一个电子形成负离子；但在自然界中，氢既能以化合物形式存在，又能以游离状态的单质存在，而卤素只能以化合物状态存在。而且，氢与氧的二元化合物非常稳定，卤素与氧的二元化合物则不太稳定。尤其是把氢放在卤素上方，就会打破同族元素中从下到上非金属性和电负性都渐强的规律。但是，若给一个元素安两个家，这又违背常规，更何况，卤素族的电负性和电极势在同周期中都是最高，碱金属族的电负性和电极势都是最低，而氢的电负性和电极势，则恰恰都是介于这两个族的中间水平。于是，只好把氢这种特殊的元素，安排在一个特殊的位置。

3.9 不应混乱的镧、锕二系

纵观当今世界多种形式的化学元素周期表，在对于镧系、锕系成员的认定和安排上，存在着有待改变的混乱现象，主要表现在两个方面。

一是对镧、锕二系成员认定上的差异，其表现有二。有的元素周期表把原子序数57～71的镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥15种元素全当作镧系成员；把原子序数89～103的锕、钍、镤、铀、镎、钚、镅、锔、锫、锎、锿、镄、钔、锘、铹15种元素全当作锕系成员。有的元素周期表则把镧排除在镧系成员之外，而把原子序数58～71的14种元素全当成镧系成员；把锕排除在锕系成员之外，而把原子序数90～103的14种元素全当成锕系成员。

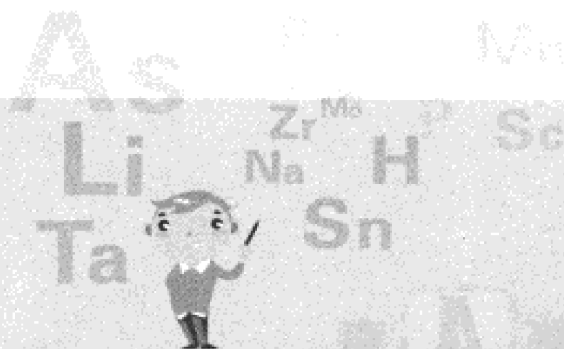
实际上，价层电子排布规律早就告诉人们：f亚层上的7条原子轨道，每条轨道上只能容纳自转方向相反的两个电子，共可容纳14个电子，只需14种元素去充填。第6周期s区之后依次充填4f亚层电子的成员，是原子序数57～70的14种元素，而不是58～71的14种元素，更不是57～71的15种元素；第7周期s区之后依次充填5f亚层电子的成员，是原子序数89～102的14种元素，而不是90～103的14种元素，更不是89～103的15种元素。至于从现象上看，在价层电子构型上57号元素镧和71号元素镥都是$5d^16s^2$，89号元素锕和103号元素铹都是$6d^17s^2$，那是由于镧和锕的价层电子都是反常排列（见本书3.6节）造成的；若从本质上看，它们则有着明显的不同：第6和第7周期元素外能级组中的f亚层，对于原子序数57～70和89～102的各14种元素来说，是正在充填中的电子亚层，属于价电子层，它们上面的电子在化学反应中，有些是有资格成键

的；而对于71号元素镥和103号元素铹来说，却是已经充填完毕的电子亚层，属于非价电子层，它们上面的电子在化学反应中，全都没有资格参与成键。

二是对镧、锕二系成员安排上的不同，其表现也有二。其一在第6周期与ⅢB族相交叉的那个格（简称6ⅢB格）内，和第7周期与ⅢB族相交叉的那个格（简称7ⅢB格）内，各分为上中下三部分，上部分别安排原子序数57～71和89～103，中部分别安排与之相对应的元素符号La～Lu和Ac～Lr；下部分别标出名称镧系和锕系。其实，把La～Lu15种元素都放在6ⅢB一个格内是完全对的，把Ac～Lr15种元素都放在7ⅢB一个格内也一点儿没错。错的是把已经填满$(n-2)$f亚层电子又在充填$(n-1)$d亚层电子的镥和铹，还分别当作镧系成员或锕系成员对待；并且把以上30种元素又都作为f区成员，全安排到了单族式长周期表或双族式短周期表下面的“小二层楼”内。其二是摒镧于镧系之外，而把它这个f区镧系的排头兵安排在d区的6ⅢB格内，又把本应安排在此格的镥，强行拉去作为镧系之尾，一起住进了f区“小二层楼”的楼上；也摒锕于锕系之外，而把它这个f区锕系的排头兵安排在d区7ⅢB格内，又把本应安排在此格的铹，强行拉去作为锕系之尾，一起住进了f区“小二层楼”的楼下。这就使f区出现了标名“镧系”而无镧、标名“锕系”而缺锕的矛盾现象。

照道理讲，在原子的核外电子排布规律未揭示之前，各国的制表人都是“摸着石头过河”——按照元素原子量的接近程度和化学性质的相似程度酌情安排，无论是多么知名的化学家，也不论出现什么样的排列错误，都是无可厚非的；但是在元素周期表内早就标明核外电子构型或价层电子构型的今天，镧、锕二系还继续出现安排上的错误就太不应该了。

第二篇



化学元素周期表的丰富内涵

一张小小的化学元素周期表，就像元素的一种家族谱系，展示了它们之间的多种亲缘关系。里面蕴含着非常丰富的知识。它不仅仅在形式上体现出周期、区、族的空间分布，而且内容上更可体现出元素的多种分类、各种理化性质在周期和族中的不同变化规律。因此，元素周期表无论是在其发展过程中还是在趋向完善的当今时代，都对人们的学习、教学、科学研究和生产活动具有很好的指导作用。

Chapter 4

第4章 长周期表的区域划分

在各种形式的化学元素周期表中，以单族式长周期表最为实用，也最流行。而在长周期表上，根据空间分布形式不同和价层电子构型的差异，分为在概念上或并列、或交叉或相容的 4 种区划：周期、区、主副族和小族。

4.1 周期的划分及其概况

化学元素周期表的周期，单从形式上看，就是周期表主体部分的每一个横行。无论现代的长周期表、短周期表还是超长周期表，目前都是共分为七个长短不一的周期。若从本质上讲，元素表上周期的建立，则是各种元素原子的核外电子结构中，外能级组的建层过程。在目前所知元素的核外电子排布中出现几个外能级组，就决定元素表上有几个周期。因此，每一个周期都与一个外能级组的序号相对应（见表 3-6）。不过，每一个外能级组又是以最外主层为主体的，因为每一个外能级中的电子亚层成员，无一例外地都包括了最外主层上的 s 亚层，因此，周期数也与价层电子构型中 ns 亚层的 n 值相对应。n 值是几，就是第几周期。所以，只要了解某个元素原子的价层电子构型，就知道它是哪一周期的元素。即便是钯的价层电子构型有些周期表上只标为 $4d^{10}$，只要明白价层电子构型中凡是 d 亚层的 n 值相对于最外主层的 n 值都是 $(n-1)$，那么 4+1 之和的 5，就是钯所在的周期数。而且除了没有内能级组的第一周期之外，那些外能级组中主层和亚层的名称和数量都相同者，由于轨道之和及容纳电子之和也都相同，所以，与之对应的两个相邻周期都是等长的。符合这种情况的 2、3 周期和 4、5 周期是如此，6、7 周期也是这样。

从表 3-6 可知，第一外能级组只有最外电子主层上一个孤立的 1s 亚层和一条原子轨道，根据泡利不相容原理，它上面只能容纳两个电子，因此，与它相对应的第 1 周期上只能有两个元素，称为超短周期。其成员的价层电子构型，既没有主层的变化，又没有亚层的变化，只有自旋方向的差别。但是，这仅有的两个元素，化学性质却是迥然不同：氢因价层上只有一个电子，很容易失去成为正离子；又因价层上只缺一个电子，也可以获得一个电子成为负离子，非常活泼。而

氦则因价层电子满员，既难于失去电子，又不能获得电子，惰性十足。氢与金属元素和非金属元素都可以化合，无论是酸、是碱都缺它不可；而氦与任何元素都不能化合，就连它的单质分子，也仅仅是一个孤零零的氦原子。

第二外能级组和第三外能级组分别有 2s、2p 和 3s、3p 各两个亚层。因为这两个外能级组各自拥有的两个亚层的 n 值一样，它们皆分别属于同一个最外电子主层；都是共有 4 条原子轨道，也都是最多可容纳 8 个电子，因此，与它们相对应的第 2 周期和第 3 周期就各有 8 个元素，在周期表上是等长的，皆称为短周期。全周期的价层电子构型，只有亚层的变化，没有主层的变化。

但是尽管如此，这两个周期上的元素从左至右，化学性质仍然有很大的递变性：只具有 ns 亚层价电子的 s 区元素，都是活泼金属，只不过从左到右金属性渐弱，活泼性渐差；既具有 ns 亚层价电子又具有 np 亚层价电子的 p 区元素，绝大多数都是非金属（仅铝除外）元素，它们从左到右，金属性渐弱，非金属性渐强，但是到稀有气体成员，在化学性质上，就变成既没有金属性又没有非金属性的单质了；而活泼性则是逐渐地从比较活泼到非常活泼后，来了一个 180°的急转弯——变成了惰性十足。

第四外能级组和第五外能级组分别有 4s、3d、4p 和 5s、4d、5p 各 3 个亚层。因为这两个外能级组上的 3 个亚层具有两种不同的 n 值，它们皆分别属于最外主层和次外主层。全是共有 9 条原子轨道，也全是最多可容纳 18 个电子，因此，与它们相对应的第 4 周期和第 5 周期就各有 18 个元素，在周期表上是等长的，皆称为长周期。全周期的价层电子构型，既有亚层的变化，又有主层的变化。

这两个周期比起上两个周期来，因为价电子层里均增加了次外主层中的 d 亚层电子，所以化学性质上的递变性差异，主要就表现在由于它们才形成的 d 区金属元素上。但是 4、5 周期又有差别，4 周期 d 区元素是从活泼、比较活泼、中等活泼到不太活泼递变；5 周期 d 区元素则与受到“镧系收缩”影响的第 6 周期 d 区元素表现出相同的递变规律：都是从比较活泼陡然进入一段较长的不活泼，又转变成活泼性差。次要方面的差异是在 p 区，由于每增加一个周期都比上一个周期增加一个金属元素，而且因为这个新增金属皆与上面和右面的非金属毗邻，而且这些互为邻居的元素，在物理性质的导电性上，都成了准金属或曰半金属，因此皆成了半导体物质。而上两个周期的铍和铝，它们虽然也跟非金属毗邻，却都是典型的金属元素。

第六外能级组和第七外能级组分别有 6s、4f、5d、6p 和 7s、5f、6d、7p 各 4 个亚层。因为这 4 个亚层具有 3 种不同的 n 值，皆分属于最外主层、次外主层和外数第三主层。都是共有 16 条原子轨道，也都是最多可容纳 32 个电子，因此，与它们相对应的第 6 周期和第 7 周期就各应有 32 个元素，在周期上也是等长的，不过，因为现有成员的多少不同而名称各异：已经满员的第 6 周期称为超长周期，第 7 周期由于目前只有 31 个成员，不足 32 数，故称为不完全周期。

6、7 周期与 4、5 周期比起来，最大的区别在 d、f 二区。在 d 区表现在 6 周期元素的原子半径上，它比起上周期同族元素，有的减少，有的相等，有的至多增加 2pm；在 f 区表现在 6、7 周期元素性质的重大差异上。6 周期 f 区元素即镧系金属，它们绝大多数都是稳定元素，由于收缩效应从左至右原子半径的递减幅度很小，化学性质比较接近，只是化学活泼性逐渐变弱；7 周期 f 区元素即锕系金属，它们都是放射性元素，虽然也有锕系收缩，但从左至右原子半径的递减幅度大，而且化学性质主要表现在衰变或裂变的形式和强度上，并不是表现在核外电子的得失上，其递变规律是从左至右放射性越来越强，半衰期越来越短，以致到了 95 号元素镅，地球上就找不到它天然存在的踪影了。

另外，对 7 个周期还有一种比较粗放的分法：把只包括主族元素的 1～3 周期统称为短周期，把既包括主族元素又包括副族元素的 4～7 周期统称为长周期。

元素表中同一周期的元素，都处于一个水平位置上，左右相邻的异族元素之间，大多数在性质上除了具有递变性，还都存在着不同程度的相似性，也叫水平相关性，这里仅列举 3 组最典型的元素简要说明。

（1）锂和铍　二者是第 2 周期打头的两个元素，它们之间的相似性在于：第一，它们的矿物类型都属于硅酸盐，锂的矿物锂辉石（$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$）和铍的矿物绿柱石（$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$），二者的大分子结构相同；第二，它们的离子结构类型也相同，锂为 Li^+、铍为 Be^{2+}，正离子的电子结构都是 $1s^2$，都属于 2 电子的氦型；第三，它们的离子半径都很小，锂离子半径为 60pm，铍离子半径为 31pm；第四，它们的水合能力全很强，在水溶液中皆可形成多种水合物。

（2）铁钴镍　三者是第 4 周期中 3 个左右相连的元素，它们之间的相似性在于：第一，三者都是银白色中等活泼金属，都能在加热条件下与氧、氯、溴、硫等活泼非金属反应；第二，它们的正三价氧化物都既能溶于酸、又能溶于碱，皆为两性氧化物；第三，它们全是铁磁性物质。正因为它们在理化性质上有诸多相似之处，所以在ⅧB 族成员中自成一系，称为铁系。

（3）碘和氙　二者是第 5 周期中最后的两个相邻元素，虽然它们的化学活泼性相差很大，而且一个是固体，一个是气体，但仍有一些理化性质相似。第一，二者的单质在一定条件下都具有不同程度的金属性，碘呈固态时有金属光泽，在熔融状态下可导电，氙在 3400 兆帕的高压和 32K 低温条件下可成为金属氙，也能导电；第二，碘和氙都能以阳离子的形式存在于一些化合物中，比如碘以 3 价阳离子存在于硝酸碘［$I(NO_3)_3$］中，氙以 1 价阳离子存在于氟铂酸氙（$XePtF_6$）中；第三，碘和氙都有极不稳定的化合物，比如三碘化氮（NI_3）在干燥时很容易爆炸，三氧化氙（XeO_3）和四氧化氙（XeO_4）也很容易爆炸。

4.2 区的划分及其概况

反映在长周期表中各种元素价电子的充填，目前是分 4 个区段进行的。在每

一个区段中，不管出现非正常排列与否，主要都是完成对 s、p、d、f 4 个亚层中某一个亚层的充填，电子充填什么亚层的区段，就叫什么区。因此，在长周期表的空间分布上划为 s、p、d、f 4 个区。但因各区包含元素有多有少之别，在规模上又有小区、大区之分，对于各区成员来说，除第一周期元素氢与氦外，它们都是处于彼此毗连的一片区域（如果纯粹按价电子构型安排元素，氢氦也同处于彼此毗连的一个 s 区）。区内的各个小族，在理化性质的上下递变上，都有着大致相同的规律。

4.2.1　s 区元素概况

s 区处于长周期表的最左侧，是包括两个纵行的小区。第一纵行为ⅠA 族，第二纵行为ⅡA 族。元素的价电子依次充填在 ns 亚层上，价层电子构型通式为 $ns^{1\sim2}$（n 既代表原子的主量子数，又反映了元素所在的周期数），而且只在 ns 亚层上有电子多少的变化。由于 s 亚层只有一条原子轨道，仅能容纳两个电子，所以 s 区只能包括两个小族，应该共有 14 种元素，因把氢、氦常放在别处，s 区就剩 12 种元素了。

s 区元素 ns 轨道上的价电子，因属于必须首先充填的最外主层成员，全处于核外空间的最外围，是建立外能级组的开始。虽然 s 亚层轨道上填充多少电子，与之对应元素的原子核中，也随着质子的增加而增加等量的正电子，但因内能级组中较多的电子，既对核电荷有一种屏蔽作用，又对价电子有一种排斥作用，致使从上到下随着外能级组的增加，有效核电荷的增加幅度小于原子半径的增加幅度，核电荷对价层电子的吸引力依次减弱。而且，s 区元素由长短周期元素共同组成，这又使它们在理化性质上既有许多共性，又有较大的递变性。在共性方面，都是原子半径大，金属性和还原性强；电负性、电离能和标准电极势都小，均易失去电子，化学性质活泼；氧化数单一，而且与所在族的族序相同；与非金属反应几乎全形成离子型化合物，只有原子半径最小的铍形成共价化合物；金属的氧化物及其水化物除铍呈两性外，其余皆呈强碱性。在递变方面，从上到下原子半径越来越大，电负性、电离能和标准电极势越来越小，金属性、还原性和活泼性越来越强，一个比一个更容易失去电子。

s 区元素从左到右，随着核电荷的增加原子半径变小，金属性和还原性变弱，电负性和电离能变大，化学活泼性、氧化物及其水合物的碱性也变弱。而且，碱金属既是亲氧元素，又对卤素有极强的亲和力，而碱土金属则全部是亲氧元素；碱金属的普通氧化物是离子晶体，碱土金属的普通氧化物是白色固体或粉末。

4.2.2　p 区元素概况

p 区处于周期表的右侧部分，是包括 6 个纵行的大区，每一个纵行为一个小族。元素的价电子依次充填在 np 亚层上，价层电子构型通式为 $ns^2np^{1\sim6}$，只在 p

亚层上有电子多少的变化。因为p亚层上具有3条原子轨道，可容纳6个电子，所以p区包括6个小族，目前共有36种元素。p区在空间分布上的一个显著特点，就是有一条从左上角到右下角的阶梯式分界线，把金属元素和非金属元素曲折地分开。这是整个周期表中金属性和非金属性变化的总趋势——同一周期的元素从左到右金属性渐弱、非金属性渐强，同一小族的元素从上到下金属性渐强、非金属性渐弱共同造成的。

p区各族元素从上到下，因有长周期元素和短周期元素之分，再加上长周期元素 ns 轨道上惰性电子对（即不容易成键）的出现，不仅造成了族内元素的理化性质短周期元素相互接近、长周期元素相互接近，而短周期元素与长周期元素差别较大的特点，而且从上到下还使高价化合物越来越不稳定，低价化合物越来越稳定。但是，总趋势还是与s区元素基本相同：从上到下，金属性渐强，非金属性渐弱。再者，ⅢA族至ⅦA族元素中，短周期成员不仅地壳丰度较大，而且存在得比较集中，或有自己的矿床；长周期成员则大多数不仅地壳丰度小，而且是稀散元素，没有自己的矿床，仅铅和锡例外。

p区金属元素没有s区金属元素活泼，它们的代表氧化物及其水合物，除铊和钋的呈弱碱性，其余大多数者呈两性，锑和铋甚至还呈弱酸性。p区的非金属元素多数既具有氧化性又具有还原性。当它们与比自己电负性低的金属元素化合时，都表现出氧化性，但因电负性差值的大小不同而异：那些电负性差值小于1.7者，容易形成共价型化合物；那些电负性差值大于1.7者，容易形成离子型化合物。当非金属元素之间相互化合时，电负性大者就表现为氧化性，电负性小者就表现为还原性，但都是形成共价化合物。氟因电离能很大，电负性最大，只具有氧化性；氪、氙、氡由于电离能较大，电负性很小，只有还原性；而氦、氖、氩由于在同周期中电离能最大、电负性最小，既无氧化性，也无还原性。非金属元素中的代表氧化物，绝大多数都呈酸性，只有氢的代表氧化物是唯一的例外。

p区元素在物理性质和化学性质上都表现出多样性。从电子得失看，既有金属又有非金属，还有准金属；从单质分子的大小即包含的原子多少看，既有单原子分子、双原子分子、多原子分子，又有包容大量原子的巨型大分子；从常温下存在的相态看，既有气体、固体又有液体；从呈固态时的晶体类型看，既有金属晶体、原子晶体和分子晶体，又有介于后二者之间的过渡晶型——链状结构晶体和层状结构晶体。另外，p区成员不仅具有同素异形体者最多，而且有的元素甚至具有十多个同素异形体。

4.2.3 d区元素概况

d区在长周期表上处于中间凹进去的部分，是包括10个纵行的大区。元素的价层电子虽然依次充填在 $(n-1)$d亚层上，但却并非全是在 $(n-1)$d亚层每

次增1地依次充填，而是有10个元素在 $(n-1)$d亚层轨道上一次增加了2～3个电子。因为增加的这2～3个电子，其中1～2个是来自已经填满的 ns亚层轨道，价层电子构型通式为 $(n-1)d^{1\sim10}\ ns^{0\sim2}$，故其电子多少的变化并不只限于 $(n-1)$d一个亚层，还有 ns亚层。因为d亚层具有5条原子轨道，可容纳10个电子，所以IUPAC现今对d区统一划分为10个小族。包括传统分族法的ⅠB族到ⅧB族中（镧系和锕系除外）的d区所有成员，共40个金属元素。又因它们在长周期表上处于s区和p区之间，在多种性质上都是由s区向p区的过渡，故又把它们称为过渡元素。不过过渡金属一般只包括4～6周期元素，从上到下分别叫做第一过渡系、第二过渡系和第三过渡系。第7周期的d区元素，虽然也可算做第四过渡系，但因其全是人造放射性元素，一般化学书上很少予以介绍。

第一、二过渡系元素新增加的d亚层电子和第三、四过渡系元素又多增加的f亚层电子，一层比一层更加分散，它们之间以及它们与内外层电子之间的斥力都比较小，而且对核电荷的屏蔽作用也较弱，从上到下，导致有效核电荷增加的幅度比原子半径增加的幅度大，核电荷对价层电子的束缚力越来越强，致使价层电子在化学反应中失去得越来越困难；而且又出现了镧系收缩效应，致使第三过渡系元素的原子半径比起第二过渡系同族元素的原子半径增大得幅度很小，比如铜族中的金和银、钒族中的钽和铌、铬族中的钨和钼，上下两个元素的原子半径一样大；钪族中的镥和钛族中的铪，甚至比它们同族中上一周期元素的原子半径还小。同时也造成了第二、三过渡系的密度差很大，而性质却非常相似，因此在自然界中总爱共生在一起，人工分离起来非常困难。所以，不仅ⅧB族因此分为铁系和铂系两类，而且其余各族的第一过渡系元素和第二、三过渡系元素，也分别分为类似于铁系和铂系的两部分。二者的主要区别表现为：第一过渡系元素化学性质比较活泼，第二、三过渡系元素化学活泼性较差。因此d区各族元素，从上到下不是活泼性渐强，而是活泼性渐弱。这跟s区元素从上到下化学性质越来越活泼形成了强烈的反差。而且，由于镧系和锕系的收缩效应，致使密度最大的元素，都出现在d区第6周期和第7周期的元素中。

d区元素的绝大多数成员，氧化数不仅是连续的，而且有一个特点，就是从左到右逐渐增多后又逐渐减少。出现这两种情况分别有以下原因：氧化数连续是因为最外主层的s轨道电子和次外主层的d轨道电子能级比较接近，都可以全部或部分地参与成键；而从左至右氧化数逐渐增多后又逐渐减少是因为d轨道充填到半满后，再继续充填便逐渐产生电子对，形成比较稳定的结构，在化学反应中若要失去成对的电子，就必须首先克服电子对的成对能，所以铁、钌、锇以后的各族元素，虽然价层电子数依然逐一增多，但因未成对电子越来越少，最高氧化态逐渐降低，氧化数自然就越来越少。

d区若按每一个纵行都算一个小族划分，前5个小族中没有一个元素在自然界里呈单质存在，其成员基本上都属于亲氧元素。后5个小族中每族都有呈游离

状态的1～3个元素存在，其成员又分为两种情况，第一过渡系元素和ⅠB、ⅡB族元素大多数属于亲硫元素；其余为铂系元素，它们对氧和卤素都有较强的亲和性。

d区金属元素除了与活泼非金属元素反应形成很多化合物外，彼此之间因原子半径相近，很容易混合，还可以形成二元合金或多元合金。d区的稳定性元素还有两大特征：一是能够溶进大量的气体，特别是对氢气溶入得最多，其中钌、铑、钯三元素简直就像一座座储氢的小仓库；二是都爱充当催化剂的角色，几乎所有的催化剂全以它们释放出来的电子为基础。不仅工业上用的催化剂是如此，生物体内促进新陈代谢的各种酶也是如此。

d区金属元素虽然密度、硬度大，熔点、沸点高，但因有自由电子的缘故，一般都具有较好的延展性和机械加工性能，也有良好的传热、导电性。d区金属的价层电子构型中，凡是 $(n-1)$d轨道上具有未成对电子者，均具有顺磁性，其中的铁钴镍还能在外磁场中强烈地磁化，表现出在常温下永存的铁磁性。

d区第7周期元素都是人造放射性元素，均具有α放射性，都可衰变成为比自身原子序数少2、质量数少4的其他放射性元素；多数能进行自发裂变，即由一个母核自动地裂变成大小两个不同的子核，同时放出2～3个中子；少数通过K层电子俘获使核内的一个质子转化为中子，变成比自身原子序数少1的其他元素。总趋势是放射性类型越来越少，半衰期越来越短。它们的氧化数没有同族其他元素多，但却与p区元素的特点一样：氧化数很少是连续的，而且多数都是奇数族氧化数为奇数，偶数族氧化数为偶数。

有人把ⅠB族和ⅡB族从d区中分离出来，另立一个ds区，我们认为这种分法值得商榷。因为这样做不符合分区原则，一个亚层在电子未填满的情况下是不能划为一个区的。再说ⅠB族和ⅡB族也没有独立出去成为“特区”的充分理由。

4.2.4 f区元素概况

f区处于长周期表之外，英国化学家阿特金斯在《周期王国》一书中，把它们称之为“南海岛屿”。是包括两个横行的小区。第一横行为镧系，第二横行为锕系，它们的价层电子主要充填在 $(n-2)$f亚层上，但也有10个元素的电子充填在次外主层的d亚层上，价层电子构型通式为 $(n-2)d^{0\sim14}$ $(n-1)d^{0\sim2}$ ns^2。因为f亚层具有7条原子轨道，可容纳14个电子，所以二系共有28种元素。因为它们在超长周期表上处于s区和d区之间，在多种性质上是由s区向d区的过渡；又因 $(n-2)$f电子属于外数第三主层，处于外能级组的最内层，还因镧、锕二系原应各处于ⅢB族中的一个格内，属于d区过渡元素之中的一种过渡元素，所以它们又被称为内过渡元素。它们和d区ⅢB族元素一样，都是亲氧元素。

镧系元素的符号用 Ln 表示，其成员有镧 La、铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb 14 种元素。除钷为放射性元素外，其余全是稳定性元素。由于它们和镥在化学性质上都与ⅢB 族的钇非常相似，在周期表上本应全排进钇下面的一个格内，但因这样排布太困难，也不便认读，所以才跟锕系一起，都在周期表的主体部分下面各排成一个横行。这就像高楼大厦下面又盖了一栋小二层楼，共同作为元素的一个小社区。

镧系元素价层电子构型的特点是，随着原子序数的增加，价电子一般都是填入外数第三主层的 f 轨道，即 4f 轨道。由于该轨道太分散，电子云十分稀疏，因此不仅对处于它外面的 6s 轨道上的电子排斥力很弱，而且对核电荷的屏蔽作用也较弱。另外，镧系元素的 14 个成员，虽然同属于一个ⅢB 族，但它们并不像其他族元素那样，每增加一个成员就增加一个核外电子的外能级组；镧系元素的逐一增加，是跟同一周期中元素的增加一样，只是在同一个外能级组中增加电子数。这使有效电荷的增加幅度比内外层电子之间斥力增加的幅度大，造成了镧系元素的原子半径随原子序数的增加而减小，除 4f 轨道半满和全满的铕和镱外，其余元素都跟上一周期中同族元素钇的原子半径非常接近，化学上把这种现象叫镧系收缩。这就造成了镧系化学性质的递变和同一周期的元素一样，都是从左至右标准电极势的负值逐渐变小，金属性逐渐变弱。

镧系元素价层电子虽多，但其最常见的化合价大多数仍与ⅢB 族的序号相同，化学活泼性和还原性仅次于 s 区金属，与碱土金属的镁相近。随着原子序数的增加，活泼程度递减，还原能力变弱。金属单质在空气中虽然能生成氧化膜，但不能阻止继续氧化；稍加热就能燃烧，生成稳定的氧化物；与水都能直接作用，只不过在冷水中反应缓慢，在热水中反应迅速，并很快就能放出氢气；与酸反应更加剧烈，立即放出氢气生成相应的盐类；不与碱反应。作为还原剂，能将钛、钒、铬、铁、钴、镍、锆、铌、钼、钽等元素，从其氧化物中还原成单质。最常见的化合物有氧化物、氢氧化物、卤化物、无氧酸盐和含氧酸盐。氧化物及其水化物都呈碱性，但随着原子序数的增大而变弱。

镧系元素的单质都是金属晶体，一般呈银灰色，金属光泽介于铁和银之间，质地较软，尤其是镧和铈像锡一样柔软；不过，随着原子序数的增加逐渐变硬。但均具有延展性，特别是铈、钐、镱，均可压成薄片，抽成细丝。除镱之外，电阻率都比较大，绝大多数都是不良导体，导电性比其他区的绝大多数金属都差。另外，还有不少元素具有强顺磁性，其中钐、钆、镝还具有一定的铁磁性。

镧系与排在ⅢB 族纵行中的钪、钇、镥一起，还共同被称为稀土元素。由于它们的氧化物都是既难熔融又不易溶于水的土类，化学性质接近，又总爱共生在一起，刚发现时，不容易提炼和分离，很少能被提取出来，因此当年曾被认为是稀少的土类，故有“稀土”之称。其实它们的平均地壳丰度并不低，就是稳定性

稀土元素中地壳丰度最低的铥，也比大名鼎鼎的银和金分别高出 5.87 倍和 42.63 倍。除放射性元素钷外，其余者又以共生关系不同分为两组：第一组共生在一起的是钇、钪、钬、镱、铥、铒、铽、镝、镥 9 种元素，因为钇发现的最早，而且其余元素又都是先后从钇土中分离出来的，故又称为钇组；第二组共生在一起的是铈、镧、钐、钆、钕、镨、铕 7 种元素，因为铈发现的最早，而且其余元素又都是先后从铈土中分离出来的❶，故又叫铈组。为什么钷元素既不属于铈组又不属于钇组呢？因为丰富的稀土矿床中根本找不到它的踪迹；它只荫藏在铀矿床裂变产物的稀土元素中，而且少得非常可怜，是地球环境中的新生“产品”。

锕系元素的符号用 An 表示，其成员有锕 Ac、钍 Th、镤 Pa、铀 U、镎 Np、钚 Pu、镅 Am、锔 Cm、锫 Bk、锎 Cf、锿 Es、镄 Fm、钔 Md、锘 No14 种元素。因其价层电子构型特点与镧系一样，也有锕系收缩，原子半径一般也是随着原子序数的增加而缩小。所不同的是，镧系的原子半径，除价电子层半满者或全满者增大，其余皆为有规律的全程式递减；而锕系的原子半径则是不规律的分段式递减，即从锕到镎依次变小，到钚和镅增大，又在镅原子半径的基础上递减，到锿又增到最大值后减小。

锕系元素的价层电子构型虽然大致与镧系一样，但因锕系的 5f 轨道比镧系的 4f 轨道在空间伸展得更长更分散，核电荷对它上面的电子束缚力更小，比镧系 4f 轨道电子更容易成键，所以氧化数既多又高，就是最常见的氧化数也有 +3、+4、+5、+6 之别。但因成对电子比单身电子难于成键，从锔元素开始氧化数便锐减下来。虽然化学性质活泼，它们的金属粉末在空气中均可燃烧，在稀酸中就可以溶解；具有良好的还原性，易与氧和卤素反应；但是因其都是放射性元素，而且大多数又是人造元素，数量不多，所以化合物比镧系少得多，最常见的化合物主要是铀的化合物与钍的化合物。锕系的最高价氧化物绝大多数都呈弱碱性，只有铀的最高价氧化物为两性。

锕系元素的单质都是金属晶体，具有银白色的金属光泽。由于原子核的不稳定性，它们的主要性质不是表现在价层电子的得失上，而是表现在原子核在自然衰变过程中放出的不同射线，以及半衰期的长短上。它们都能通过 α 衰变放出一个氦核，转变为比自身原子序数少 2 的其他元素；多数也能通过 β^- 衰变使核内一个中子放出一个电子转化为质子，变成比自身原子序数增 1 的其他元素；少数还能通过 K 层电子俘获使核内的一个质子转化为中子，变成比自身原子序数少 1 的其他元素。锕系核化学性质递变的总趋势是，从左到右，放射性越来越强，半衰期越来越短。比如：天然放射性核素钍-232 的半衰期长达 140.5 亿年，比太阳

❶ 铈组元素的发现过程中，出现过一种假元素锚的插曲。1839 年，从铈土这种多元素的复合氧化物中，除分离出单纯的铈土和镧土外，还分离出锚这种多元素的氧化物，当时认为它也是一种单纯的土。并把锚当做元素。经过 1879 年、1885 年、1887 年和 1896 年，又从锚中先后分离出钐、镨、钕、钆、铕五种元素的氧化物，才使锚这个假元素寿终正寝。

的寿命还长；而人造放射性核素锘-250的半衰期，竟然短暂得只有0.25毫秒！另外，除了多数元素的原子核有自发裂变，即由一个母核分裂成两个大小不同的子核，同时放出2～3个中子外，铀-235和钚-239在慢中子的轰击下，还可以进行原子核的应激裂变，也是一个母核分裂成两个大小相差不大的子核，同时放出2～3个中子，继续再去轰击其他的铀-235或钚-239，以便形成连续的核裂变反应。

4.3 主族和副族的划分及其概况

在长周期表上，根据元素在空间分布上的特点和价层电子构型中 n 值的单一性或多样性，分成主族和副族两大族系。由于它们价层电子构型中包括的亚层轨道各有特点，造成了在理化性质上的诸多差别。

4.3.1 主族的划分及其概况

主族只从形式上看，是指长周期表中那些由长周期元素和短周期元素共同组成的族系。在空间位置上分为左右两部分，包括最左侧的s区和右侧的p区。若从内部联系上讲，主族就是在价层电子构型中，所有的价电子都是由最外主层电子组成的那些元素，即每个元素价层电子各亚层的 n 值都相同的那些小族的总称。它们的价层电子构型通式，s区为 $ns^{1\sim2}$，p区为 $ns^2np^{1\sim6}$，ns 亚层和 np 亚层全属于最外主层。它们的价电子比次外主层和外数第三主层上的价电子能级都高，除氦、氖、氩外，都可以或全部或部分地参与成键，是参与组成化学键和决定化学性质的主要因素，所以称为主族。

主族元素有以下六大特点。

第一，每个小族都是各占一个纵行，而且全是按照从左到右、由小到大的顺序排列。

第二，外能级组中包括的价电子层，都属于最外主层；价层电子排布顺序，全是按照鲍林的近似能级组进行。能量由低到高依次充填到每一个亚层轨道，而且是连续地充填完一个低能级亚层轨道，再充填另一个高能级亚层轨道，没有出现一例所谓的“反常排列”。

第三，除第一周期元素氢和氦外，各元素的价电子数均与所在小族的序数相同；而且除氟、氧和氙以外的稀有气体元素，最高氧化数也均与所在小族的序数相同。

第四，在化学反应中，除了轻稀有气体的电子不能成键，氟、氧、氮、氧的价层电子，只有部分可以成键；其余元素价层上的电子都是有效电子，既可以全部参与成键，又可以部分参与成键；而且，它们的最高价层电子数，都可以成其最高氧化数。但是，氧化数绝大部分都是不连续的（只有氮例外），奇数族的氧

化数都是奇数，偶数族的氧化数都是偶数；而且，凡是具有正、副氧化数的元素，除氢和氧以外，最高正副氧化数之和的绝对值都是 8。

第五，主族元素在化学反应中，无论是组成共价化合物还是离子化合物，分子成员因电负性大小不同而形成的正、负离子，其价层电子结构的各个亚层，负离子者都是全满，正离子者除了全空就是半空，或有的全满有的全空，即均为比较稳定的价层电子结构类型。

第六，元素化学性质的变化，从上到下和由左至右都比较规律。比如金属性和非金属性的变化，从左到右，各周期都是金属性渐弱、非金属性渐强；从上到下，多数小族都是金属性渐强、非金属性减弱，只有ⅧA 族在这两方面分别有不同程度的例外：轻稀有气体元素既没有金属性又没有非金属性，重稀有气体元素则只有金属性。

基于以上理由，又把主族元素称为正常元素。

4.3.2 副族的划分及其概况

副族只从形式上看，是指长周期表中那些仅由长周期元素组成的族系，在空间位置上分为上下两部分，包括周期表主体中间部分的 d 区和下面的 f 区。若从内部联系上讲，副族就是在价层电子构型中各元素的价电子，有的属于最外主层，有的属于次外主层，有的属于外数第三主层，即每个元素价层电子各亚层 n 值均不相同的那些小族的总称。它们的价层电子构型通式，d 区为 $(n-1)d^{1\sim10}ns^{0\sim2}$，f 区为 $(n-2)f^{0\sim14}(n-1)d^{0\sim2}ns^2$。由于不少元素的价层电子超过了 8，而且 $(n-1)$d 亚层和 $(n-2)$f 亚层又分别属于次外主层和外数第三主层，能级都比 ns 亚层所在的最外主层低，所以它们的电子在化学反应中有的参与成键，有的不参与成键，是决定化学性质的次要因素，所以称为副族。有时也把 f 区元素从中分离出来，称为次副族。

副族元素具有与主族元素基本相反的六大特点。

第一，副族中虽然大多数小族也是各占一个纵行，但是ⅧB 族却占了三个纵行，而且ⅢB 族的纵行中仅是它的极少数成员，绝大多数元素则以横列的形式排在了周期表主体部分的下面；而且，各小族的排列顺序不是先从ⅠB 族、ⅡB 族开始，而是先排的ⅢB 族至ⅧB 族，后排的ⅠB 族和ⅡB 族。之所以出现这种情况，全是价层电子结构变化造成的。因为副族 d 区部分的价层电子结构，是在 ns 亚层填满的基础上充填 $(n-1)$d 亚层的，虽然一开始它的 $(n-1)$d 亚层上只充填了一个电子，但在它的两个价层上便有了 3 个电子，所以，左数第一个副族就被命名为ⅢB 族；左数第二个副族的两个价层上已有 4 个电子，就被命名为ⅣB 族……至于ⅧB 族为什么包括 3 个纵行，那是因为这 3 个纵行中元素的价层电子数分别为 8、9、10，而多于 8 的那些价层电子在化学反应中均不参与成键，化合价最多是 8 价，所以小族数最多也只能分为 8 族；ⅠB 族和ⅡB 族之所以选择

ⅧB族后面的两族，这是因为从周期表的表象上看，它们都像在（$n-1$）d 亚层满员的情况下，又在 ns 亚层上分别填上 1 和 2 个电子，非常类似于ⅠA 族和ⅡA 族的价层电子结构。

第二，价层电子排列顺序没有完全按照鲍林的近似能级组进行。在 d 区有些元素的原子，按常规本应每次在（$n-1$）d 轨道上充填 1 个电子，却一次填入了 2～3 个电子，因此还把已经填到最外主层 s 轨道上的 1～2 个电子，又拿下来填入次外主层的 d 轨道上去，以致出现 10 处“反常排列”；在 f 区，又因按常规本应充填到 5f 亚层的电子，却提前填入了 6d 亚层，以致出现了 9 处“反常排列”。

第三，副族中的不少元素，价层电子数与所在小族的族序数相异，都是不同程度地大于所在小族的族序数；甚至有些元素价层上的电子都大于 8，而所在小族的序数却小于 8。这不仅表现在ⅧB 族的后两纵行元素中，在ⅠB 族、ⅡB 族和ⅢB 族的镧系、锕系元素中，也是如此。而且也有不少成员的最高氧化数大于所在小族的族序数；尤其是ⅠB 族的金和锕系中的镎和钚，最高氧化数大出所在族的族序数更多。

第四，无论在副族 d 区还是 f 区元素中，它们的氧化数也无论多少或正负，绝大多数都是连续的；而且最高正、负氧化数之和的绝对值有的小于 8、有的等于 8、还有的大于 8。然而，在它们的成员中，却是价层电子越多，成键电子越少，尤其是 f 区大多数成员，因其 f 亚层电子在外能级组中离核电荷最近，电离能最大，很难全部参与成键，故其最高价层电子数不仅不会完全成为最高氧化数，而且就是它们的价层电子≥8，也不会出现氧化数为 8 者。

第五，副族元素在化学反应中，无论是组成共价化合物、离子化合物还是间充型化合物，分子成员因电负性大小不同而形成的正、负离子，其价层电子结构的各个亚层，并不限于都是全满、半满和全空这些比较稳定的价层电子结构类型，它们除了 ns 亚层必须是全空或半空外，（$n-1$）d 亚层可以是 $d^{0\sim10}$ 中的任何一种构型，（$n-2$）f 亚层可以是 $f^{0\sim14}$ 中的任何一种构型。

第六，d 区副族元素的多种性质变化，无论是从上到下还是由左至右，都表现得不太规律。比如从上到下，金属的化学活泼性递减，与 s 区金属从上到下化学活泼性渐强完全相反；从左至右，三个过渡系金属都是从活泼性强的元素开始，经由活泼性差的元素向中等活泼元素过渡。

基于以上理由，所以又把副族元素称为非正常元素。

4.4 小族的划分及其概况

按照传统的分法，无论主族和副族都分为 8 个小族，小族序号均用罗马数字表示。在长周期表上，主族的符号用 A 代表，它的 8 个小族分别写作ⅠA、Ⅱ

A、ⅢA……ⅦA；副族的符号用B代表，它的8个小族分别写作ⅠB、ⅡB、ⅢB……ⅧB。1986年，国际纯粹化学和应用化学联合会（IUPAC）建议，把长式周期表中的每一个纵行都划为一个小族，共分作18个小族，而且，族的序数全用阿拉伯数字表示，舍去AB，不再分主副族。

不过，传统天生就有一种惯性力，再者，一是因为过去的划分也有充分的理由，二是为了兼顾到化学知识发展的连贯性和继承性，所以在我国现代的长周期表中，出现了兼用两种形式的不同标法，有的先用阿拉伯数字在上面由左到右地连续标上18个小族的序号，又在下面仍用罗马数字标明原来属于哪一个A族或B族；有的仍以传统方式为主，用较大的字标明几A族和几B族，只在老族名的右下角用小号阿拉伯数字标上与之相对应的族序。

4.4.1 ⅠA族元素概况

ⅠA族元素属于主族s区成员，包括锂Li、钠Na、钾K、铷Rb、铯Cs、钫Fr 6种金属元素。因为它们的氢氧化物绝大多数是易溶于水的强碱（只有氢氧化锂是微溶于水的中强碱），故又称为碱金属，有时也称碱族。由于该族处于长周期表的左数第一纵行，所以IUPAC现今统一名称叫1族。价层电子构型通式为ns^1。不过，因为钫是放射性元素，不属于普通化学的研究范围，所以在通常情况下，碱族只指前5种稳定性元素。按照价层电子构型本来也应属于ⅠA族的氢，因其理化性质十分特殊，在周期表上摆在了一个极其特殊的位置——处于ⅧB族中央的上方，与氦同一个水平线上，游离于18个小族之外。不过现在多数元素周期表，仍把氢归入ⅠA族之中，只是排除在碱金属元素之外。

每一个碱金属价层电子的充填，都是它所在的那一个主层和外能级组建层的开始。虽然它仅在最外主层的s轨道上充填了一个电子，但这一个电子却经常巡逻在新增疆土的边防线上，又因其次外主层类似稀有气体元素的8电子稳定结构，对核电荷的屏蔽作用很大，致使这一电子运动所达到的空间范围，却比它所在的外能级组上电子全满时占的空间范围还大，或者说，它的原子半径比同周期中其余元素的原子半径都大，即便是短周期稀有气体例外，那也是因为半径计算依据不同。这就造成了它们的电负性和电离能比同周期元素的电负性和电离能都小，标准电极势最低，因此，极易失去仅有的一个价电子，成为正一价离子或形成正一价化合物。氧化数都是+1，表现出极强的还原性，成为同周期中金属性最强、化学性质最活泼的典型金属元素。而且在本族内，随着原子序数和电子层的增加，从上到下原子半径越来越大，电负性、电子亲和能和电离能越来越小，金属性和还原性越来越强，化学性质越来越活泼。所以，碱金属在自然界中均无游离的单质存在，全部以化合物形式存在于卤化物、氧化物、氢氧化物和硼酸盐、碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硝酸盐、硫酸盐、钒酸盐及锰酸盐中。即便是人工提炼出来的金属单质，为了防止氧化，也必须把它们放进煤油里；不过，密度

低于煤油的锂，则需封存在石蜡中。

碱金属既是亲氧元素，又对卤素有极强的亲和力。不仅容易形成氧化物、氢氧化物和含氧酸盐，也容易形成卤化物和无氧酸盐。碱金属跟空气、卤素、氧、氢、水、酸等物质均起作用，而且反应时的剧烈程度由上至下增强。比如在空气中，锂、钠、钾必须加热才能燃烧，而铷、铯、钫在常温下就可以自燃。而且，在氧气充足的空气中燃烧后，各种金属的生成物也不尽相同：锂生成普通氧化物 Li_2O，钠生成过氧化物 Na_2O_2；钾、铷、铯皆生成超氧化物 KO_2、RbO_2、CsO_2。这些氧化物的性质，从上到下碱性渐强。而且，钾、铷、铯的氢氧化物与臭氧反应，均可生成臭氧化物 KO_3、RbO_3、CsO_3，而锂和钠的氢氧化物则均不能如此。再如单质进入水中，锂浮在水面缓慢地冒泡，钠在水面沸腾，钾在水面燃烧，铷和铯则在水中爆炸；在此过程中不仅放出氢气，生成的氢氧化物都是强碱，而且从上到下碱性依次增强。它们在水中的溶解度，从上到下逐渐增大。碱金属与酸反应放出氢气，生成多种相对应的盐类，而且都有不同的水合倾向，不过，水合率从上到下依次降低：锂盐几乎为100%，钠盐为75%，钾盐为50%，铷盐和铯盐更低。碱金属还有一个重要特性，某些成员在一起经处理后，在常温下就可以形成液体合金。

ⅠA族金属在常温下全是金属晶体立方晶系，新断面均呈银白色，具有良好的延展性和传热、导电性。但因原子半径最大，金属键很弱，既轻又软。有一半成员比水还轻，所有成员都可以用小刀轻易地切割。除锂以外，熔点都在100℃以下。

ⅠA族元素和氢的多种理化性质数据（也称为原子参数），见表4-1。

4.4.2 ⅡA族元素概况

ⅡA族元素属于主族s区成员，包括铍Be、镁Mg、钙Ca、锶Sr、钡Ba、镭Ra 6种金属元素。因为它们的氧化物均呈白色粉末状，形状和性质似土，微溶于水，尤其是钙、锶、钡的氧化物性质恰好介于碱金属氧化物和土性难溶的铝氧化物之间，故又被称为碱土金属，也叫碱土族。由于该族处于长周期表的左数第二纵行，所以IUPAC现在统一名称叫2族。价层电子构型通式为 ns^2。但镭是放射性金属，因此一般所说的碱土金属，都是指的前5种稳定性元素。

碱土金属元素在最外主层的s轨道有一对电子，虽然属于一种全满的稳定结构，但是仍与碱金属的化学性质比较接近。因它们不仅电负性和电离能都比碱族以外的其他金属小，而且标准电极势的负值也仅低于碱金属元素一族；又因它们的核电荷与核外电子比同周期中碱族以外的其他元素都少，而原子半径却比碱族以外的其他金属都大，所以也表现出较强的还原性，很容易同时失去两个电子，这样，它们的正离子构型，就变成了比 ns 亚层全满更加稳定的8电子构型。氧

表 4-1 ⅠA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
1 H 氢	分子晶体	37.1	1.00794	0.08987		14300	−259.14	−252.87		$1s^1$	2.1	72.375	1310	0.000	−1,+1	1,2,3^{β}
3 Li 锂	金属晶体	123.0	6.941	0.534	0.6	3390	180.54	1347.0	8.55	$2s^1$	1.0	59.83	519	−3.045	+1	6,7
11 Na 钠	金属晶体	153.7	22.98977	0.97	0.4	1230	97.81	882.9	4.28	$3s^1$	0.9	53.075	494	−2.714	+1	23
19 K 钾	金属晶体	203.0	39.0983	0.86	0.5	753	63.65	774.0	6.15	$4s^1$	0.8	48.25	418	−2.925	+1	39,$40^{\beta,\varepsilon}$,41
37 Rb 铷	金属晶体	216.0	85.4678	1.53	0.3	360	38.89	688.0	12.5	$5s^1$	0.8	47.285	402	−2.925	+1	85,87^{β}
55 Cs 铯	金属晶体	235.0	132.9054	1.8785	0.2	234	28.4	678.4	20.0	$6s^1$	0.7	45.355	376	−2.923	+1	133
87 Fr 钫	金属晶体		223.0197	2.48			27.0	677.0		$7s^1$	0.7	44.00	381		+1	223^{β},224^{β}

注：1. 原子量均采用 2001 年国际原子量表，稳定性元素取 4 位有效数字，放射性元素取半衰期最长的同位素质量数。

2. 在原子半径中，ⅧA 族元素为范德华半径，铜以后元素为金属半径，其余元素皆为共价半径。

3. 在氧化数中，带底线者为常见氧化数，单质的氧化数 0 未列入。以下各族元素的氧化数亦然。

4. 最后一项中，天然元素的内容仅指天然核素的多少。同位素中的质量数，纯数字者为稳定性同位素，其中带底线者为丰度最大的同位素；数字右上角带希腊字母者为放射性同位素，带底线者为半衰期最长的同位素。右上角的希腊字母，α 为 α 衰变，β 为 β 衰变，ε 为轨道电子俘获，φ 为自发裂变。而且，天然元素者包括了所有的天然核素，人造元素者仅是有代表性的人造核素。以下各族元素的同位素或单一核素皆然。

5. 为节约篇幅，权且把最特殊的元素氢，在多项原子参数表中放入ⅠA 族。

化数都是+2，无变价。金属性和化学活泼性仅次于碱金属。在本族内随着核子与外能级组的一再增加，从上到下原子半径越来越大，电负性和电离能越来越小，金属性和还原性越来越强，化学性质越来越活泼。碱土金属均属于亲氧元素，在自然界皆无游离的单质存在，绝大多数以含氧酸盐的形式存在于碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硼酸盐、硅酸盐、砷酸盐和钒酸盐、锰酸盐等矿物中，少数存在于氧化物、氢氧化物以及氟化物矿物里。

碱土金属中，钙锶钡三种长周期元素的性质比较接近，短周期元素铍的性质与三者的差别较大；镁的性质则与它所处的位置一样，介于上下两种情况之间。比如，碱土金属跟卤素、氧、氢、氮等非金属都能反应，但反应的快慢、生成的化合物类型、稳定性和键型往往有所差别。钙、锶、钡不仅反应强烈，而且形成稳定的离子型化合物，铍则与氢、氯、溴、碘均能形成共价化合物，镁只能与其中电负性较小的氢形成共价化合物。无论是在空气中燃烧，还是直接与氧反应，碱土金属都能形成正常氧化物，而且钙锶钡还能形成超氧化物和过氧化物，而镁不能形成超氧化物，但能形成过氧化物，铍则这两种氧化物都不能形成。碱土金属进入冷水中，钙锶钡很容易与之反应放出氢气，而铍和镁则在表面立即形成一种致密的保护膜而趋于稳定；但是镁可与热水作用，铍能与水蒸气反应。碱土金属的氧化物及其水化物的性质也表现出不同：钙锶钡的呈强碱性，镁的呈中碱性，铍的则呈两性。

碱土金属中前两种短周期元素铍和镁为金属晶体六方晶系，后3种长周期元素钙、锶、钡为金属晶体立方晶系。除铍呈钢灰色外，其余元素皆为白色。由于它们的原子半径比碱性金属小，形成的金属键比碱金属强，因此，它们的熔点、沸点、密度和硬度都比碱金属高。但碱土金属仍然属于既轻又软的金属，密度都低于同周期中碱金属以外的其他金属，而且除铍、镁外，其余金属也都软得可用小刀切割。碱土金属的金属晶体结构的晶型虽然不一样，但却都具有良好的延展性和传热导电性。

ⅡA族元素的多种理化性质数据，见表4-2。

4.4.3 ⅢA族元素概况

ⅢA族元素因硼元素打头又称硼族。由于该族在长周期表上处于左数第13纵行，所以IUPAC现今统一名称叫13族。属于主族p区成员，包括硼B、铝Al、镓Ga、铟In、铊Tl 5种稳定性元素，另外还有113号人造放射性元素Uut。其中除硼为非金属，其余全是金属。价层电子通式为ns^2np^1。通常所说的硼族，一般是指前5种稳定性元素。

硼族的价层电子构型虽然一样，而且又全属于最外主层，在化学反应中均可以同时失去3个电子形成正三价化合物，但因核外电子层数各不相同，又有长周期元素和短周期元素之分，在长周期元素的ns轨道中又出现了越来越强的惰性

表 4-2　ⅡA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
4 Be 铍	金属晶体	90.0	9.01218	1.85	4.0	1820	1278	2970	4.0	$2s^2$	1.5	−241.25	900	−1.847	+2	9
12 Mg 镁	金属晶体	136.0	24.305	1.74	2.0	1030	648.8	1090	4.45	$3s^2$	1.3	−231.6	737	−2.363	+2	24,25,26
20 Ca 钙	金属晶体	174.0	40.078	1.55	1.5	653	839.0	1484	4.06	$4s^2$	1.0	−156.33	590	−2.866	+2	40,42,43,44,46,48
38 Sr 锶	金属晶体	191.0	87.62	2.6	1.8	284	769.0	1384	23.0	$5s^2$	1.0	−119.66	549	−2.898	+2	84,86,87,88
56 Ba 钡	金属晶体	198.0	137.327	3.51	3.0	192	725.0	1640	36.0	$6s^2$	0.9	−52.11	502	−2.906	+2	130,132,134,135,136,137,138
88 Ra 镭	金属晶体	220.0	226.025	5.00		121	700.0	1140		$7s^2$	0.9		510	−2.916	+2	223^{α},224^{α},226^{α},228^{β}

注：表 4-2 至表 4-18 中有关参数的说明参见表 4-1。

电子对效应，这就造成了它们的理化性质既有很大的相似性，又有不小的递变性。比如短周期元素硼和铝，二者都是亲氧元素，它们的氧化数无＋1，只能形成一种稳定的正三价化合物；长周期元素镓、铟、铊，它们都是亲硫元素，既可形成正三价化合物，又能形成正一价化合物。而且从镓开始，正三价化合物的稳定性渐弱，正一价化合物的稳定性渐强，到了铊就变得正一价化合物的稳定性比正三价化合物的稳定性强了。还有一种总趋势：就是从上到下，原子半径、离子半径和密度逐渐增大，硬度、比热容、熔点、沸点、电负性和电离能逐渐变小。

ⅢA 族元素的化学活泼性虽然比ⅠA 族元素更差一些，但仍然能跟卤素、氧、氢、硫等非金属单质化合，也可以与酸碱反应。只不过随着核子与外能级组的一再增加，也表现出明显的递变性。比如各种元素的氧化物性质，硼的为酸性，铝、镓、铟的为两性，铊的为碱性。再如，硼不能形成游离的正三价离子，只能形成正三价化合物，其余元素则既可形成正三价离子，又可形成正三价化合物。

ⅢA 族元素因其化学性质比较活泼，在自然界中均无单质存在，全以化合物形式存在于矿物中。不过，短周期元素硼和铝都有自己的独立矿物，长周期元素镓、铟、铊则皆为稀散元素，都没有自己的独立矿物。ⅢA 族元素的单质，除了非金属元素硼为黄色的原子晶体，其余元素都是颜色不同的金属晶体：铝和铟为银白色、镓为浅蓝色、铊为灰白色。同是位于金属与非金属分界线两侧的硼和铝，非金属硼为准金属，它的某些同素异形体有微弱的导电性；而金属铝的导电性不但没有减弱，反而成为全周期表中铜族元素以外的最佳导体。

ⅢA 族元素的多种理化性质数据，见表 4-3。

4.4.4 ⅣA 族元素概况

ⅣA 族因碳元素打头又称碳族，由于该族在长周期表上处于左数第 14 纵行，所以 IUPAC 现今统一名称叫 14 族。属于主族 p 区成员，包括碳 C、硅 Si、锗 Ge、锡 Sn、铅 Pb 和 114 号元素 Uuq，共 6 种元素。价层电子构型通式为 ns^2np^2。因为 Uuq 是人造放射性元素，因此通常所说的碳族，一般是指前 5 种稳定性元素。

碳族元素虽然价层电子都是最外主层上的电子，按 8 电子规则皆为半满状态，无论是非金属元素还是金属元素，得失电子均感困难；但因有长周期元素和短周期元素之别，又受惰性电子对的影响，它们的理化性质同中有异。短周期元素的碳和硅性质相近，都是非金属，全属于亲氧元素，地壳丰度都比较大，均有自已的独立矿物，而且形成的化合物大多数为共价型。但二者又有差别：碳和硅虽然都有自相成键的特性，但 C—C 单键的键能比 Si—Si 单键的键能大得多，稳定性强，故碳自相结合成键、成环的能力最强，造就了含碳化合物达 1990 万种之多，这是硅所不能望其肩项的。而且，碳是典型的非金属，在自然界中既有多种单质存在，又有遍及有机界和无机界的众多化合物存在；硅是半金属，在自然

表 4-3 ⅢA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
5 B 硼	原子晶体	82.0	10.811	2.34	9.5	1030	2300	2550	1.8×10^{12}	$2s^22p^1$	2.0	23.16	800	−0.370	+3	10,11
13 Al 铝	金属晶体	118.0	26.9815	2.702	2.9	900	660.37	2467	2.6548	$3s^23p^1$	1.6	46.00	578	−1.662	+3	27
31 Ga 镓	金属晶体	126.0	69.723	5.904	1.5	381	29.78	2403	17.4	$4s^24p^1$	1.7	35.705	579	−0.560	+1,+3	69,71
49 In 铟	金属晶体	144.0	114.818	7.30	1.2	238	156.61	2080	8.19	$5s^25p^1$	1.8	33.775	558	−0.343	+1,+3	113,115
81 Tl 铊	金属晶体	148.0	204.3833	11.85	1.0	130	303.5	1457	18.0	$6s^26p^1$	1.8	48.25	589	1.250	+1,+3	203,205
113 Uut	金属晶体		284.0	14.70						$7s^27p^1$						284ᵃ,283ᵃ

注：在价层电子构型中，带括号者为可能的构型。以下各族相同。

界中无单质存在，绝大多数以化合物形式存在于覆盖全球的岩石圈中，仅以极少部分存在于生物体内。长周期元素锗、锡、铅都是稀散元素，在自然界中均无单质存在，独立矿物也不多，而且形成的化合物大多数为离子型。不过，三者也有差别：锗是半金属，锡和铅为不活泼金属；锗和铅为亲硫元素，锡则对硫和氧都有较强的亲和性。

碳族元素跟 p 区多数小族一样，从上到下，虽然核电荷与核外电子都在同步增多，但是，由于每增加一个周期，就在核外电子层中又增加了一个外能级组的空间范围，所以，原子半径和离子半径都在逐渐增加，金属性和还原性都逐渐增强；比热容、熔点、沸点、电离能和电子亲和能逐渐变小，非金属性和氧化性逐渐变弱。虽然碳族元素的化学性质比较稳定，锡和铅甚至都表现出一定的惰性，但是仍能跟卤素、氧、氢、硫等元素化合。它们的最高价氧化物性质，碳和硅的呈酸性，锗、锡、铅的均呈两性；但其最高价氧化物的水合物都能分别形成自己的酸：碳酸、硅酸、锗酸、锡酸和铅酸，只不过酸性强度自上而下递减。碳族元素化合物的稳定性，从上到下，高价化合物渐弱，低价化合物渐强。

碳族元素的物理性质表现出复杂性，多数成员都有晶体不同、色彩各异的同素异形体：碳有黑色的木炭、灰色的石墨、银光闪闪的金刚石；硅有银灰色带金属光泽的晶体硅、灰黑色粉末状的无定形硅和淡黄色的硅藻土；锗有灰白色的金刚石晶体和暗蓝的白锡型晶体；锡有银白色的白锡和暗灰色的灰锡。而且硬度差别很大，这不仅表现在不同的元素上，也表现在同一种元素的不同单质中，比如硅的硬度为 1.0，锗的硬度为 6.5；同为碳元素的石墨硬度 1.0，金刚石的硬度为 10。

ⅣA 族元素的多种理化性质数据，见表 4-4。

4.4.5 ⅤA 族元素概况

ⅤA 族元素因氮元素打头又称氮族，由于该族在长周期表上处于左数第 15 纵行，所以 IUPAC 现今统一名称叫 15 族。属于主族 p 区成员，包括氮 N、磷 P、砷 As、锑 Sb、铋 Bi 和 115 号元素 Uup，共 6 种元素。其中氮、磷为典型非金属，砷、锑为半金属，铋为金属。因为 Uup 是人造放射性元素，所以通常所说的氮族，一般都是指前 5 种稳定性元素。

ⅤA 族的价层电子通式为 ns^2np^3。最外主层的 s、p 轨道上分别为全满和半满的稳定结构，化学性质不活泼，除磷外，常温下在空气和水中均不发生作用。尤其是以三键结合的氮分子十分稳定，具有较大的惰性。但是，这并未影响它们在高温条件下跟卤素、氧、氢、硫和某些金属的化合。只不过随着核电荷与外能级组的增加，在理化性质上表现出不少差别。从上到下，原子半径、离子半径、密度逐渐增大，金属性增强，比热、电负性、电离能逐渐变小，非金属性渐弱。

由于 p 区长周期元素 ns 轨道上惰性电子对从上到下渐强，再加上长、短周期元素原子实大小的差异，致使短周期元素氮和磷的性质比较接近，长周期元素

表 4-4 ⅣA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
6 C 碳	原子晶体 片状结构分子晶体	77.0	12.0107	2.267（石墨）	1.0（石墨）	711（石墨）	3550（石墨）	4827（石墨）	1375.0	$2s^2 2p^2$	2.5	122.555	1086	−0.200	−4,+2,+4	12,13,14^{β}
14 Si 硅	原子晶体	118.0	28.0855	2.23	1.0	711	1414	2355	85000	$3s^2 3p^2$	1.9	119.66	787	−1.240	−4,+2,+4	28,29,30
32 Ge 锗	金属晶体	122.0	72.64	5.323	6.5	322	937.4	2830	89000	$4s^2 4p^2$	1.9	115.8	762	−0.150	+2,+4	70,72,73,74,76
50 Sn 锡	原子晶体 金属晶体	141.0	118.71	5.75（灰锡）	1.65	218（白锡）	231.968	2270	11.4	$5s^2 5p^2$	1.8	120.625	707	0.151	+2,+4	112,114,115,116,117,118,119,120,122,124
82 Pb 铅	金属晶体	154.0	207.2	11.343	1.5	130	327.502	1470	20.648	$6s^2 6p^2$	1.9	101.325	716	1.455	+2,+4	204,206,207,205
114 Uuq	金属晶体		289.0	15.10						$7s^2 7p^2$						289^{a},287^{a},288^{a},285^{a}

砷、锑、铋的性质比较接近。氮和磷都是典型非金属，全是亲氧元素。不过在自然界中，氮既有大量单质存在于空气中，又以含氧酸盐的形式存在于硝石、硝酸盐等矿物中，或以其化合物形式存在于生物体中；而磷无单质存在，全以化合物形式存在，但它却具有黄磷、红磷、紫磷、黑磷4种同素异形体。砷、锑、铋曾被称为砷分族，它们都是稀散元素，又皆属于亲硫元素，在自然界中虽然均有单质存在，但主要以硫化物形式分别存在于雄黄矿、雌黄矿、辉锑矿和辉铋矿等矿物中，而且它们都有黄、灰、黑3种颜色的同素异形体。

氮族的化合物大多数为共价型；离子型化合物虽少，但却分为两种类型：氮和磷跟活泼金属形成的离子型化合物，氮、磷均为负价；砷、锑、铋跟最活泼的非金属氟形成的离子型化合物，砷、锑、铋全是正价。氮和磷的正负氧化数多，分别为8个和5个；砷、锑、铋的正负氧化数少，都只有3个。它们的最高价氧化物性质，氮的为强酸，磷和砷的为中酸，锑和铋的为弱酸；它们最高氧化物的水化物，都能分别形成自己的酸：硝酸、磷酸、砷酸、锑酸、铋酸。氮族元素与氢作用，都是形成带刺激味的气体化合物，其稳定性从上到下逐渐变弱。

ⅤA族元素的多种理化性质数据，见表4-5。

4.4.6　ⅥA族元素概况

ⅥA族因氧元素打头又称氧族，因为该族在长周期表上处于左数第16纵行，所以IUPAC现今统一名称叫16族。属于主族p区成员，包括氧O、硫S、硒Se、碲Te、钋Po和116号元素Unh共6种元素。其中氧和硫是典型非金属，硒和碲为半金属，钋是天然放射性金属，因为Unh是人造放射性元素，所以通常所说的氧族，一般是指前5种天然元素，尤其是指前4种稳定性元素。

ⅥA族的价层电子通式为ns^2np^4。距离最外主层满员还差两个电子，因此氧化性较强，化学性质都比较活泼，但其氧化性程度，随着核电荷与外能级组的增加依次递减。与氢反应都能形成气态化合物或液态化合物，其稳定性从上到下逐渐变小，气态化合物的水溶液都呈不同程度的酸性。在族内，硫、硒、碲、钋不仅都可跟氧反应，而且均能形成多种类型的氧化物：跟一个氧原子反应，生成正二价氧化物；跟两个氧原子反应，生成正四价氧化物；跟三个氧原子反应，生成正六价氧化物。不过，它们最高氧化物的性质有所差别：硫和硒的6价氧化物都呈酸性，碲的6价氧化物为弱酸性，钋的6价氧化物为弱碱性。

ⅥA族元素中，不但氧和硫皆可生成多种含氧酸，而且，硒可形成硒酸，碲可形成碲酸，但是只有钋不能形成钋酸。这并非因为它是金属，更不是因为它是放射性元素，而是因为钋的原子半径特殊的大，在p区元素中仅次于稀有气体氡，极易失去电子，金属性很强。所以，它的临近元素无论是金属还是非金属，都能形成自己的酸，唯独它这个处于金属与非金属分界线下面的元素不能形成自己的酸；而且，左右临近元素的最高价氧化物也呈酸性或弱酸性，只有它的最高

表 4-5　VA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
7 N 氮	分子晶体	70.0	14.0067	1.2506		1040	−209.86	−195.8		$2s^22p^2$	3.0	0.00	1402	0.960	−3，−2，−1，+1，+2，+3，+4，+5	14，15
15 P 磷	分子晶体层状结构	110.0	30.9737	1.828（白磷）	0.5	757	44.1	280.5	1×10^{17}	$3s^23p$	2.2	74.375	1012	−0.276	−3，−2，+1，+3，+5	31
33 As 砷	分子晶体层状结构	120.0	74.9216	5.727（灰锑）	3.5	326	817	813	35	$4s^24p^3$	2.1	77.2	944	0.560	−3，+3，+5	75
51 Sb 锑	分子晶体层状结构	140.0	121.76	6.684	3.0～3.3	209	630.74	1750	39.0	$5s^25p^3$	2.0	101.325	833	0.750	−3，+3，+5	121，123
83 Bi 铋	层状结构晶体	152.0	208.98	9.80	2.5	121	271.3	1560	106.8	$6s^26p^3$	1.9	101.325	703	0.320	−3，+3，+5	209
115 Uup			288.0	14.70						$7s^27p^3$						288*，287*

价氧化物呈弱碱性。所以，没理由把它也叫半金属。

ⅥA 族元素随着核子与外能级组的增加，从上到下，共价半径、负离子半径、密度、熔点、沸点逐渐增大，金属性逐渐增强，比热容、电负性、电离能逐渐变小，非金属性和氧化性逐渐变弱。其中，短周期元素氧和硫的性质比较接近，长周期元素硒、碲、钋的性质比较接近。氧和硫在自然界中均有单质存在，而且因为它们都有一种特殊的“人缘”，所以地壳中既有很多的亲氧元素，又有不少的亲硫元素，形成的氧化物矿物和硫化物矿物都很多。硒、碲、钋虽然既有金属、非金属和半金属之别，又有稳定元素和放射性元素之分，但是仍有不少共性，它们均为稀散元素和亲硫元素。在自然界中既无单质存在，又没有自己独立的矿物。多数以硫化物存在于其他高丰度的硫化物矿床中。

ⅥA 族元素的多种理化性质数据，见表 4-6。

4.4.7 ⅦA 族元素概况

ⅦA 族元素因与金属元素化合都能生成盐类又称卤素（卤即能成盐之意），还因该族在长周期表上处于左数第 17 纵行，所以 IUPAC 现今统一名称叫 17 族。属于主族 p 区成员，包括氟 F、氯 Cl、溴 Br、碘 I、砹 At 5 种元素，全是非金属。但因砹是放射性元素，所以通常所说的卤素，一般是指氟、氯、溴、碘 4 种稳定性元素。它是现今周期表中，元素没有满员的唯一小族。

ⅦA 族元素的价层电子构型通式为 ns^2np^5。它们距离最外主层满员都是只差一个电子，在同周期元素中单质的氧化性最强，电负性都比同周期元素大，皆可获得一个电子形成负一价化合物，使自身形成最外主层全满的稀有气体式稳定结构。除氟以外，也都能跟电负性比自己大的元素反应，生成正价化合物，化学性质都很活泼。

就典型的 4 个卤素来说，它们随着核电荷与外能级组的增加，从上到下，共价半径、离子半径、密度、熔点和沸点逐渐增大，比热容、电负性、电离能逐渐变小，非金属性和氧化性逐渐变弱，化学活泼性也逐渐变弱。所以，氟最活泼，能跟氦、氖、氩以外的所有元素化合，氯和溴虽然也能跟大多数元素化合，但反应不如氟剧烈，碘的活泼性更差一筹，甚至与硫都不能直接化合；而且氟能把氯、溴、碘从它们的化合物中置换出来；氯能把溴、碘从它们的化合物中置换出来；溴只能把碘从它的化合物中置换出来。

典型卤素与非金属化合，一般都形成共价型化合物；与金属化合，一般都形成离子型化合物。而且，短周期元素氟和氯无论跟金属或非金属反应，都能够直接化合；长周期元素溴和碘则无论跟不活泼金属或非金属反应，都必须在加温条件下进行。卤素与氢反应，虽然都能直接化合成卤化氢，但是反应的剧烈程度从上到下递减，卤化氢的稳定性也渐弱；然而，卤化氢的水溶液——氢卤酸，其酸性从上到下却是依次增强。卤素与氧化合，除了氟仅形成负一价氟化物外，其余者

表 4-6　ⅥA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
8 O 氧	分子晶体	66.0	15.9994	1.429		916	−218.4	−182.962		$2s^22p^4$	3.5	141.855	1314	1.229	−2, −1, $-\frac{1}{2}$, +1, +2	16, 17, 18
16 S 硫	分子晶体链状结构	102.0	32.065	2.07(a)	2.0	732(a)	112.8(a)	444.674	2×10^{23} (a)	$3s^23p^4$	2.6	200.72	1000	−0.930	−2, +2, +4, +6	32, 33, 34, 36
34 Se 硒	分子晶体链状结构	117.0	78.96	4.81 (灰硒)	2.0	322	220.2	684.9	12.0	$4s^24p^4$	2.5	194.93	941	0.740	−2, +2, +4, +6	74, 76, 77, 78, 80, 82
52 Te 碲	链状结构晶体	135.0	127.60	8.24 (晶体)	23.0	201	449.5	889.8	4550	$5s^25p^4$	2.1	190.1	870	0.892	−2, +2, +4, +6	120, 122, $123^{ε}$, 124, 125, 126, 128, 130
84 Po 钋	金属晶体	164.0	208.98	9.4(β)		126	254	962		$6s^26p^4$	2.0	176.0	812	0.775	−2, +2, +3, +4, +6	$209^{α,ε}$, $210^{α}$, $211^{α}$, $215^{α}$
116 Uuh	金属晶体		292.0	13.60						$7s^27p^4$						$292^{α}$

可形成+1、+3、+5、+7 多价态氧化物；卤素的不同价氧化物与水反应，可形成与之价位相对应的含氧酸：次卤酸（HXO）、亚卤酸（HXO_2）、卤酸（HXO_3）和高卤酸（HXO_4）（式中 X 为氟以外的卤素，因为氟只能与氧形成负一价化合物，下同）。卤素进入水中，多数可置换出氧，间接形成卤化氢。不过，从上到下与水反应的能力渐弱，到碘就置换不出水中的氧了。气态的卤素有强烈的刺激性，容易使人产生窒息感，吸入过多会中毒死亡。其毒性程度，从上到下渐弱。

ⅦA 族元素在地球环境中均无单质存在，氟以化合物主要存在于萤石和冰晶石中，氯溴碘以化合物形式主要存在于海水、咸湖水、池盐和岩盐中。人工分离出来的单质，从上到下颜色渐深，在常温下，氟为浅黄色气体，氯为黄绿色气体，溴为红棕色液体，碘为紫黑色固体，成为周期表中三相态俱全的唯一小族。单质都是双原子分子，固体状态下多数为分子晶体，只有放射性元素砹为金属晶体。虽然前 4 种元素都是非金属，但碘在固体时有金属光泽，在熔融状态下能导电；而砹则是在全部非金属元素中唯一的金属晶体。这是整个周期表从上到下金属性变强、非金属性变弱，从左到右金属性变弱、非金属性变强的共同结果。

ⅦA 族元素的多种理化性质数据，见表 4-7。

4.4.8 ⅧA 族元素概况

ⅧA 族在周期表中是最晚建立的一个小族，却又是曾用名最多的一个小族。属于主族 p 区成员，包括氦 He（氦按价层电子构型应属于主族 s 区ⅡA 族成员，但按理化性质应属于ⅧA 族）、氖 Ne、氩 Ar、氪 Kr、氙 Xe、氡 Rn 和 118 号元素 Uuu 共 7 种元素。其中前 5 种为稳定性元素，最后两种分别为天然放射性元素和人造放射性元素。它们多数都是地球大气层中极其稀少（占大气总质量 1.28%的氩例外）的气体，因此在 1991 年，我国自然科学审定委员会正式公布该族元素叫稀有气体。而且，无论从 1868 年氦被发现到 1900 年氡被发现的 33 年里，还是从发现全部稀有气体以后的半个世纪里，科学家都没有发现或合成出它们的任何一种化合物，以致在很长时期内，它们被认为不会跟任何其他物质发生作用，所以又一直被叫做“惰性气体”。尽管在 1932 年美国化学家鲍林（L. C. Pauling，1817—1881）就提出：“所有元素都毫无例外地会失去核外电子，只不过电离能的大小有别而已”，而且他还更具体地预见到，“重稀有气体可能会与最易接受电子的氟形成化合物，比如六氟化氙（XeF_6）”。但是，人们的思想因受“八电子规则”传统观念的束缚太重，仍固执地认为它们的化合价是 0，所以在很长时间内它们还被叫做“零族”，既不加 A 字，又不加 B 字，被排斥在主副族以外。

ⅧA 族元素的价层电子通式，除氦为 $1s^2$ 外，其余皆为 ns^2np^6。这两种价层电子构型虽然在形式上有所不同，但在本质上是一样的，皆为最外主层电子全满，磁场闭合，电离能最大的特稳定结构。电子亲和力皆为负值，化学性质很不

表 4-7 ⅦA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
9 F 氟	分子晶体	64.0	18.9984	1.696		824	−219.62	−188.14		$2s^2 2p^5$	4.0	322.31	1680	2.870	$\underline{-1}$	19
17 Cl 氯	分子晶体	99.0	35.453	3.214		477	−100.98	−34.6		$3s^2 3p^5$	3.2	348.365	1251	1.358	$\underline{-1}$,+1,+3,$\underline{+5}$,+7	$\underline{35}$,37
35 Br 溴	分子晶体	114.0	79.904	3.119		448	−7.2	58.78		$4s^2 4p^5$	2.9	324.24	1140	1.087	$\underline{-1}$,+1,+3,$\underline{+5}$,+7	$\underline{79}$,81
53 I 碘	分子晶体	133.0	126.9045	4.93	0.8	218	113.6	184.4	1.3×10^{15}	$5s^2 5p^5$	2.6	295.29	1010	0.536	$\underline{-1}$,+1,+3,$\underline{+5}$,+7	$\underline{127}$,129^{β}
85 At 砹	金属晶体	145.0	209.99				302	337		$6s^2 6p^5$	2.2	270.0	950	0.500	$\underline{-1}$,+1,$\underline{+5}$,+7	207^{ε},208^{ε},209^{ε},$210^{\varepsilon,\alpha}$
117 —																

活泼，失去电子非常困难。故在自然界中全以单原子分子存在于大气中。常温下，就连同一种元素的原子都难以聚在一起。但是，价层满员的结构只是不能再增加电子，并不等于不能失去电子。1962 年，英国青年化学家巴特利特（N. Bartett）就用比氟气氧化性更强的氟铂酸，首先合成了世界上第一个稀有气体化合物——六氟铂酸氙（$XePtF_6$）。后来，许多化学家投入对重稀有气体的化合实验，不仅又发现了氪与氧的化合物，而且还发现氙竟然具有＋2、＋4、＋6、＋8 多种氧化态。这样，“零族”的帽子不摘自掉，名副其实地戴上了“ⅧA”族的桂冠。由于该族在长周期表上处于左数第 18 纵行，所以 IUPAC 现今统一名称叫 18 族。

ⅧA 族元素在位置上具有明显的特殊性，在它们的前面，是电负性最大，化学活泼性最强的非金属元素；在它们的后面，却是电负性最小、化学活泼性最强的金属元素。有趣的是它们却恰恰最不活泼。但是，随着核子与外能级组的增加，它们在理化性质上仍然具有明显的递变性：从上到下，原子半径、离子半径、密度、熔点和沸点逐渐增大，比热容、电离能和电子亲和能逐渐变小。而且，短周期元素性质比较接近，因为原子半径都比较小，电离能都很大，化学惰性大，所以，至今仍未发现它们的化合物；长周期元素性质比较接近，因为原子半径很大，电离能都较小，所以或多或少地都能与电负性最大或较大的元素化合。

ⅧA 族元素的多种理化性质数据，见表 4-8。

4.4.9 ⅠB 族元素概况

ⅠB 族因铜元素打头又称铜族，由于该族在长周期表中处于左数第 11 纵行，所以 IUPAC 现今统一名称叫 11 族。属于副族 d 区成员，包括铜 Cu、银 Ag、金 Au 和轮 Rg 共 4 种元素。但因后者为人造放射性元素，所以通常说的铜族，指的只是前三种稳定性元素。

ⅠB 族元素价层电子通式为 $(n-1)d^{10}ns^1$。若单从最外主层上看，它们和ⅠA族元素一样都是仅有一个 ns 亚层电子，但它们比ⅠA 族元素的价层电子构型整整多了一个满员的 $(n-1)d$ 亚层，成了全满兼半满的稳定结构。而且在原子核中，第 4、第 5 周期元素较前者增加了 10 个正电荷，第 6、第 7 周期元素较前者增加了 24 个正电荷，以致有效核电荷都明显增加，原子半径均大幅度减小，这不仅造成了它们的密度、电负性、电离能和标准电极势都比ⅠA 族大，而且还造成了它们与ⅠA 族元素更多方面的差别。

ⅠA 族元素的化学性质特别活泼，在空气中迅速氧化甚至燃烧，在水中反应强烈甚至爆炸，所以在自然界中均无单质存在，全部以化合物形式存在于多种矿物中。ⅠB 族元素的化学性质则比较稳定，铜在干燥空气中常温下无反应，只有在加热的情况下，才能在表面生成黑色的氧化膜，金、银纵是在空气中加热也无反应，而且在潮湿的空气中也不氧化；金、银、铜在水中几乎不起作用。所以它们在自然界既有单质存在，又以难溶的硫化物存在于矿石里。ⅠA 族的金属活泼

表 4-8 ⅧA 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
2 He 氦	分子晶体	122.0	4.0026	0.12491		5190	−272.2	−268.934		$1s^2$		−21.23	2371			3,4
10 Ne 氖	分子晶体	160.0	20.1797	0.9002		1030	−248.67	−246.048		$2s^22p^6$		−28.95	2080			20,21,22
18 Ar 氩	分子晶体	184.0	39.948	1.784		519	−185.7	−185.7		$3s^23p^6$		−34.74	1520			36,38,40
36 Kr 氪	分子晶体	196.0	83.798	3.736		214	−152.9	−152.9		$4s^24p^6$		−38.6	1350		+2,+4	78,80,82,83,84,86
54 Xe 氙	分子晶体	209.0	131.293	5.887		159	−111.9	−107.1		$5s^25p^6$		−40.53	1170		+2,+4,+6,+8	124,126,128,129,130,131,132,134,136
86 Rn 氡	分子晶体	220.0	222.02	9.73		92	−71	−61.6		$6s^26p^6$		−40.53	1040		+2	219[a],220[a],222[a]
118 Uuo	分子晶体		294.0							$7s^27p^6$						294[a,g]

性从上到下渐强，ⅠB族的金属活泼性从上到下渐弱。ⅠA族元素只有一个与族序相同的氧化数，二元化合物多为离子型；ⅠB族元素则有3～4个氧化数，而且多数氧化数的值都超过了族序数，二元化合物多为共价型。ⅠA族元素的氧化物全溶于水，都是强碱性；ⅠB族元素的氧化物则不溶于水，全是两性。ⅠA族单质全溶于普通酸，而且可置换出酸中的氢，为强碱性金属；ⅠB族单质只溶于强酸，而且不能置换出酸中的氢，为弱碱性金属。

ⅠB族元素的单质虽然各自一色：铜红、银白、金黄，但它们的金属晶体却全是面心立方，金属键强，具有较多的滑移面，因而皆具有良好的延展性，都可以压成极薄的片，抽成极细的丝。而且，在导电方面它们是全周期表中最好的一族，银为第一，铜居第二，金排第三。ⅠB族元素在其他理化性质上的递变性不太规律，从上到下，只是密度、标准电极势和耐腐蚀性逐渐增大，硬度和比热容逐渐变小。

ⅠB族元素的多种理化性质数据，见表4-9。

4.4.10 ⅡB族元素概况

ⅡB族因锌打头又称锌族，由于该族在长周期表中处于左数第12纵行，所以IUPAC现今统一名称叫12族。属于副族d区成员。包括锌Zn、镉Cd、汞Hg和112号元素Uub，共4种元素。因为后者是人造放射性元素，所以锌族一般是指前3种稳定性元素。

ⅡB族元素的价层电子通式为$nd^{10}ns^2$。若只从最外主层看，它们与ⅡA族的价层电子构型一样，但它们比ⅡA族的价层电子构型多了一个满员的$(n-1)$d亚层，成为双满的稳定结构。而且在原子核内，第4、第5周期元素比前者增加了10个正电荷；第6、第7周期元素比前者增加了24个正电荷，这不仅造成了它们的原子半径、离子半径比ⅡA族元素小，熔点、沸点比ⅡA族元素低，密度、电离能和电负性比ⅡA族元素高，而且还造成了它们与ⅡA族元素其余方面的诸多差别。

ⅡA族元素的化学性质比较活泼，在空气中都能迅速氧化；ⅡB族元素的化学性质则不太活泼，常温下在干燥空气中均很稳定，但比ⅠB族的化学性质活泼。ⅡA族元素的化学活泼性从上到下渐强，ⅡB族元素的化学活泼性从上到下渐弱。ⅡA族元素只有一个氧化数，其值与所在族的序号相同，二元化合物多为离子型；ⅡB族元素则有2～3个氧化数，有的与所在族的序号不同，二元化合物多为共价型。ⅡA族的金属单质全是立方晶系，除铍是钢灰色，其余皆为银白色；ⅡB族3种稳定性元素的两种固体金属单质为六方晶系，汞为三方晶系，而且各具一色：锌浅蓝色、镉灰蓝色、汞银白色。

ⅡB族元素在物理性质上具有一大特点，就是单质的熔点和沸点比同一周期中的其他过渡元素都低，而且从上到下越来越低，到汞就成了在常温下的唯一液

态金属。本族元素性质的递变性，除了从上到下原子半径、离子半径、密度、电阻率和电负性逐渐变大，硬度、比热容、熔点和沸点逐渐变小，另外，前两种元素的性质比较接近，第3种元素与它们差别较大。比如，在空气中加热，锌和镉均可迅速氧化，汞则加热到356℃才开始与氧缓慢反应；虽然都能生成正二价氧化物，但锌和镉的氧化物比较稳定，汞的氧化物则不稳定；而且，锌和镉的氧化物在水中是难溶的，汞的氧化物在水中则是极难溶的。又如，锌和镉都能与稀盐酸和稀硫酸反应放出氢气，只是反应的快慢不同，但汞只能溶于硝酸和热浓硫酸。这跟ⅣB族至ⅧB族中，第二、第三两个元素的性质比较接近，第一个元素与它们差别较大形成了鲜明的对比。但是，ⅡB族元素从上至下越来越不活泼，却是跟d区其他族元素的变化趋势一样的。不过也不尽然，比如在常温下与卤素的作用，锌的反应较慢，而汞则因是液体接触面大，反应较快。

ⅡB族元素的多种理化性质数据，见表4-10。

4.4.11 ⅢB族元素概况

ⅢB族元素有狭义和广义之别。狭义的ⅢB族，由于在长周期表中处于左数第3纵行，所以IUPAC现今统一名称叫3族。只包括副族d区成员，它们是钪Sc、钇Y、镥Lu、铹Lr 4种元素，因钪元素打头又称钪族。因铹是人造放射性元素，所以一般情况下说的钪族，只指前3种稳定性元素。它们全属于亲氧元素，金属晶体均为六方晶系。价层电子通式为 $(n-1)d^1ns^2$。还原性较强，容易同时失去3个电子，只有一个与族序号相同的氧化数，无变价，化学活泼性强于d区各族元素，在全是金属的小族中仅次于ⅠA族和ⅡA族，皆能与热水反应放出氢气，全溶于稀酸，为弱碱性金属。但它们跟d区其他小族一样，都是从上到下活泼性渐弱。有的书上说它们跟s区金属一样，化学活泼性也是从上到下渐强，那是把本应属于d区成员的镥和铹，误认为是f区成员，而把本应属于f区领头元素的镧和锕，当成了d区元素。

ⅢB族d区元素的多种理化性质数据，见表4-11。

广义的ⅢB族除了钪、钇、镥、铹外，还包括f区的镧系和锕系。其理化性质已在本书4.2.4节“f区元素概况”中详述，此处从略。它们的理化性质数据，分别见表4-12和表4-13。

4.4.12 ⅣB族元素概况

ⅣB族因钛元素打头又称钛族，由于该族在长周期表上处于左数第4纵行，所以IUPAC现今统一名称叫4族。属于副族d区成员，包括钛Ti、锆Zr、铪Hf、𬬻Rf 4种金属元素。不过，因为𬬻为人造放射性元素，所以通常说的钛族指的只是前3种稳定性元素。

ⅣB族元素的价层电子通式为 $(n-1)d^2ns^2$。都有3～4个连续的氧化数，而

表 4-9　Ⅰ B 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
29 Cu 铜	金属晶体	117.0	63.546	8.92	3.0	385	1083.4	2567	1.67	$3d^{10}4s^1$	1.9	123.52	745	0.337	+1,+2,+3,+4	63,65
47 Ag 银	金属晶体	134.0	107.8682	10.50	2.5～3.0	234	961.83	2212	1.50	$4d^{10}5s^1$	1.9	125.45	732	0.799	+1,+2,+3	107,109
79 Au 金	金属晶体	134.0	196.9665	19.30	2.5	130	1064.43	2807	2.40	$5d^{10}6s^1$	2.4	222.915	890	1.498	+1,+2,+3,+5	197
111 Rg 轮	金属晶体	152.0	272.0	24.40						$6d^9 7s^2$			990			272[a]

表 4-10　Ⅱ B 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
30 Zn 锌	金属晶体	125.0	65.409	7.14	2.5	385	419.58	907	5.916	$3d^{10}4s^2$	1.6	−87.0	907	−0.763	+1,+2	64,66,67,68,70
48 Cd 镉	金属晶体	148.0	112.411	8.642	2.0	230	320.9	765	6.83	$4d^{10}5s^2$	1.7	−58.0	867	−0.403	+1,+2	106,108,110,111,112,113,114,116
80 Hg 汞	金属晶体	149.0	200.59	13.593		138	−38.87	356.58	95.80	$5d^{10}6s^2$	1.9		1007	0.654	+1,+2,+3	196,198,199,200,201,202,204
112 Uub	金属晶体	160.0	277.0	16.80						$6d^{10}7s^2$			1067			283[a],284[a],285[a]

表 4-11 ⅢB族d区元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
21 Sc 钪	金属晶体	144.0	44.9559	2.992		556	1539	2832	61.0	$3d^14s^2$	1.3		632	−2.077	+3	45
39 Y 钇	金属晶体	162.0	88.90585	4.478		297	1523	3337	57.0	$4d^15s^2$	1.2		636	−2.372	+3	89
71 Lu 镥	金属晶体	156.0	174.967	9.842	<5.0	155	1656	3315	79.0	$5d^16s^2$	1.2		523	−2.255	+3	175,$176^{β}$
103 Lr 铹	金属晶体	171.0	262							$6d^17s^2$				−1.900	+3	$256^{α,ε}$ $260^{ε,γ}$ $261^{γ}$,$262^{ε,γ}$

表 4-12 ⅢB族镧系元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
57 La 镧	金属晶体	169.0	138.9055	6.1453(α)	2.5	201	920	3454	57.6	$4f^05d^16s^2$	1.1		540	−2.522	+3	$138^{ε,β}$ 139
58 Ce 铈	金属晶体	165.0	140.116	6.757(β)	2.5	184	798	3257	75.0	$4f^15d^16s^2$	1.1		665	−2.483	+2,+3,+4	136,138,140,142
59 Pr 镨	金属晶体	165.0	140.90765	6.78(α)		192	935	3212	68.0	$4f^36s^2$	1.1		556	−2.462	+3,+4	141
60 Nd 钕	金属晶体	164.0	144.24	7.007		188	1024	3027	64.0	$4f^46s^2$	1.2		607	−2.431	+2,+3,+4	142,143,$144^{α}$,145,146,148,150
61 Pm 钷	金属晶体	163.0	144.91			184	1080	2460		$4f^56s^2$	1.2		556	−2.423	+3	$143^{ε}$,$144^{ε}$,$145^{ε}$,$146^{ε,β}$,$147^{β}$

续表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
62 Sm 钐	金属晶体	162.0	150.36	7.536		197	1072	1778	88.0	$4f^6 6s^2$	1.2		540	−2.414	+2,+3	144,147[a],148[a],149[a],150,152,154
63 Eu 铕	金属晶体	185.0	151.964	5.259		138	826	1596	90.0	$4f^7 6s^2$	1.1		548	−2.407	+2,+3	151,153
64 Gd 钆	金属晶体	161.0	157.25	7.895		234	1312	3233	140.5	$4f^7 5d^1 6s^2$	1.1		594	−2.397	+3	152[a],154,155,156,157,158,160
65 Tb 铽	金属晶体	159.0	158.9253	8.272		184	1356	3041	114.0	$4f^9 6s^2$	1.2		648	−2.391	+3,+4	159
66 Dy 镝	金属晶体	159.0	162.500	8.550		172	1407	2335	57.0	$4f^{10} 6s^2$	1.1		657	−2.355	+3,+4	156,158,160,161,162,163,164
67 Ho 钬	金属晶体	158.0	164.9303	8.803		163	1461	2720	87.0	$4f^{11} 6s^2$	1.2		574	−2.319	+3	165
68 Er 铒	金属晶体	157.0	167.259	9.051		167	1522	25140	87.0	$4f^{12} 6s^2$	1.2		581	−2.296	+3	162,164,166,168,168,170
69 Tm 铥	金属晶体	156.0	168.9342	9.332		159	1545	1727	79.0	$4f^{13} 6s^2$	1.2		589	−2.278	+2,+3	169
70 Yb 镱	金属晶体	194.0	173.04	6.997(α)		146	824	1193	30.0	$4f^{14} 6s^2$	1.1		598	−2.267	+2,+3	168,170,171,172,173,174,176

表 4-13 ⅢB 族锕系元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
89 Ac 锕	金属晶体	187.8	227.03	10.07			1050	6500		$5f^0 6d^1 7s^2$	1.1		669	−2.600	$\underline{+3}$	225^{α}, $\underline{227}^{\beta}$, 228^{β}
90 Th 钍	金属晶体	179.8	232.0381	11.71	3.0	113	1755	4790	13.4	$5f^0 6d^2 7s^2$	1.3		674	−1.899	+3, $\underline{+4}$	228^{α}, 229^{α}, 230^{α}, 231^{β}, $\underline{232}^{\beta}$, 234^{β}
91 Pa 镤	金属晶体	160.6	231.03588	15.37		121	1567	4027		$5f^2 6d^1 7s^2$	1.5			−1.000	+3, +4, $\underline{+5}$	$\underline{231}^{\alpha}$, 233^{β}, 234^{β}
92 U 铀	金属晶体	138.5	238.02891	19.05(α)	2.5	117	1132.3	3818	30.0	$5f^3 6d^1 7s^2$	1.7		385	−0.607	+2, +3, $\underline{+4}$, +5, $\underline{+6}$	233^{α}, 234^{α}, 235^{α}, $\underline{238}^{\alpha}$
93 Np 镎	金属晶体	131.0	237.05	20.45(α)			640	3902		$5f^4 6d^1 7s^2$	1.4			−1.856	+3, +4, $\underline{+5}$, +6, +7	234^{ε}, 235^{ε}, 236^{ε}, $\underline{237}^{\alpha}$, 238^{β}, 239^{β}
94 Pu 钚	金属晶体	151.0	244.06	19.86(α)			641	3232	141.4	$5f^6 7s^2$	1.3		560	−1.017	+3, +4, $\underline{+5}$, +6, +7	238^{α}, 239^{α}, 240^{α}, 241^{β}, 242^{α}, $\underline{244}^{\alpha}$
95 Am 镅	金属晶体	184.0	243.06	13.67		140	994	2607		$5f^7 7s^2$	1.3		579	−2.320	+2, $\underline{+3}$, +4, +5, +6	242^{ε}, 241^{α}, 242^{β}, $\underline{243}^{\alpha}$

续表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
96 Cm 锔	金属晶体	174.0	247.07	13.51			1340			$5f^7 6d^1 7s^2$	1.3			−2.290	$\underline{+3}$, +4	245^{α}, $\underline{247}^{\alpha}$, 248^{α}, 250^{φ}
97 Bk 锫	金属晶体	170.0	247.07	14.79			1259			$5f^9 7s^2$	1.3			−1.680	$\underline{+3}$, +4	245^{ε}, 246^{ε}, $\underline{247}^{\alpha}$, 248^{α}
98 Cf 锎	金属晶体	169.0	251.08	15.10			900			$5f^{10} 7s^2$	1.3			−2.280	+2, $\underline{+3}$, +4	249^{α}, 250^{α}, $\underline{251}^{\alpha}$, $252^{\alpha,\varphi}$, 254^{φ}
99 Es 锿	金属晶体		252.08	8.84			860			$5f^{11} 7s^2$	1.3			−1.570	+2, $\underline{+3}$	$\underline{252}^{\alpha,\varepsilon}$, 253^{α}, 254^{α}
100 Fm 镄	金属晶体		257.10				1527			$5f^{12} 7s^2$	1.3			−1.300	+2, $\underline{+3}$	$253^{\varepsilon,\alpha}$, 255^{α}, $\underline{257}^{\alpha}$
101 Md 钔	金属晶体		258.10				827			$5f^{13} 7s^2$	1.3			−0.120	+2, $\underline{+3}$	$257^{\alpha,\varepsilon}$, $\underline{258}^{\alpha}$, $260^{\varepsilon,\alpha}$
102 No 锘	金属晶体		259.1011							$5f^{14} 7s^2$	1.3			−1.480	$\underline{+3}$	$255^{\alpha,\varepsilon}$, $\underline{259}^{\alpha,\varepsilon,\varphi}$, $261^{\varphi,\alpha}$

且最高氧化数的值均与所在族的序号相同，只是钛无+1氧化数而有-1氧化数。钛族元素为两性金属，虽然从标准电极势看，它们应该有很强的还原性，但因金属表面容易形成一种致密的钝性保护膜，化学性质并不活泼。常温下在空气和水中都较稳定，不与稀盐酸、稀硫酸和硝酸作用，只能被氢氟酸、磷酸和熔融的碱侵蚀，具有良好的抗腐蚀性。但在高温下可与卤素、氧、碳、氮、硫多种非金属元素化合，尤其是它们的金属粉末在高温时都能吸附氢，生成间充型氢化物。它们都爱形成易挥发又易水解的+4价氯化物，代表氧化物均呈两性。该族化合物以+4价为稳定，而且多为共价型，随着核子与外能级组的增加，从上到下，低价化合物渐趋不稳定，所以，只有钛有+3价的稳定化合物。

ⅣB族的铪由于受到镧系收缩的影响，原子半径不仅不比上一周期同族元素锆的原子半径大，反而还小1.0pm。因此造成了二者性质上非常接近，总爱紧密地共生在一起，很难分开。但是，二者在地壳中的丰度却相差悬殊：锆为百万分之190，铪为百万分之3.3，铪还不足锆的2%。

锆和铪跟钛的性质差别较大，虽然三者在自然界中均无单质存在，而且都属于亲氧元素，都爱以氧化物的形式存在于矿物中；但钛有金红石、钛铁矿和钙钛矿等10多种矿物，而锆和铪仅共生在一种锆英石矿物中。钛既溶于磷酸和硫酸，又溶于王水（浓盐酸和浓硝酸3∶1的混合液）和氢氟酸；锆和铪只溶于王水和氢氟酸。耐腐蚀性越来越强。钛原子核没有俘获中子的能力，锆和铪的原子核均有俘获中子的能力，只不过锆的俘获中子能力比铪小而已。

ⅣB族元素的金属晶体都是立方晶系。单质都是银白色，外观似钢；纯金属富延展性，含有杂质则变得硬而脆；能传热、导电。随着核电荷与外能级组的增加，从上到下，密度、硬度、熔点、沸点逐渐增大，比热容、电阻率和电负性逐渐变小，还原性和活泼性逐渐变弱。

ⅣB族元素的多种理化性质数据，见表4-14。

4.4.13 ⅤB族元素概况

ⅤB族因钒元素打头又称钒族，由于该族在长周期表上处于左数第5纵行，所以IUPAC现今统一名称叫5族。属于副族d区成员，包括钒V、铌Nb、钽Ta、𨧀Db 4种金属元素。因为𨧀是人造放射性元素，所以通常说的钒族一般都是指前3种稳定性元素。

ⅤB族元素的价层电子通式为 $(n-1)d^3ns^2$。但铌是最外主层的s轨道上少一个电子、次外主层的d轨道上多一个电子的反常结构 $4d^45s^1$。不过，这并不妨碍它们的5个价层电子都可以成键，都有1～5五个连续的正氧化数和一个-1氧化数。钒族元素均为两性金属，化学性质皆不活泼，而且从上至下化学活泼性越来越差，常温下在空气和水中都很稳定，只是在高温条件下，吸收氢气和氮气，并与氧和卤素反应。但是，随着核电荷与外能级组的增加，从上到下低价化合物

渐趋不稳定，只有+5价化合物越来越稳定。它们的高价氧化物都呈两性，而且都能形成自己的酸及其盐类。作为同族元素的共性，钒、铌、钽都易溶于氢氟酸以及硝酸和氢氟酸的混合液，并且均与熔融的苛性碱发生反应；但因受镧系收缩的严重影响，铌和钽的理论半径极其接近，共价半径和+5价离子半径完全相同，既表现出二者的化学性质非常相似，又表现出与钒的性质差别：钒能溶于硝酸、浓硫酸、过二硫酸铵溶液、氢氟酸和王水，而铌和钽则不溶于硝酸、浓硫酸、过二硫酸铵溶液和王水，只溶于氢氟酸中，耐腐蚀性越来越强。

ⅤB族元素全是亲氧元素，在自然界中均无单质存在，绝大多数以氧化物和含氧酸盐的形式存在于矿物中。铌和钽总爱亲密无间地共生在铌铁矿、钇铌矿、钇钽矿、独居石矿、烧绿石矿、黑稀金矿和钽铁矿中；钒则从不与它们为伍，总是单独的另寻伙伴，分别存在于钒钾铀矿、钒钙铀矿、钒酸铅矿、钒酸铜矿、钒磁铁矿、钒云母矿和钒铅锌矿中。钒铌钽的单质均为银白色，有金属光泽，晶体结构为体心立方，纯净金属硬度低，具有延展性，含杂质时变硬而脆。而且，钒、铌、钽在如下性质方面，从上到下都表现出一致的递变规律：密度、第一电离能、熔点、沸点逐渐增大，比热容、标准电极势逐渐减小，金属性和还原性逐渐变弱。

ⅤB族元素的多种理化性质数据，见表4-15。

4.4.14 ⅥB族元素概况

ⅥB族因铬元素打头又称铬族，由于该族在长周期表中处于左数第6纵行，所以IUPAC现今统一名称叫6族。属于副族d区成员，包括铬Cr、钼Mo、钨W、𬭳Sg 4种金属元素。因为𬭳为人造放射性元素，所以通常说的铬族一般都是指前3种稳定性元素。

ⅥB族元素的价层电子构型分为两样：正常排列的钨和𬭳为$(n-1)d^4ns^2$，“反常排列”的铬和钼为$(n-1)d^5ns^1$。但铬、钼、钨都有+1～+6六个连续的正值氧化数，只是负值氧化数铬比钼和钨多一个−3，而𬭳则只有+4和+6两个不连续的氧化数。跟d区其他族一样，从上到下，都是高氧化态化合物渐趋稳定，低氧化态化合物渐趋不稳定。所以，在稳定化合物中的氧化数，铬有+6、+3，钼有+6、+4，钨只有+6。化学性质均不活泼，而且从上至下越来越不活泼。常温下跟空气和水均不起作用，在加热条件下可与氧、硫、碳、氮、氢反应。在跟卤素反应上，铬、钼、钨既表现出共性，又表现出差别：在常温下，都能跟氟化合，都不能跟氯、溴、碘反应；在加热条件下，铬跟氯、溴、碘都能化合，钼只跟氯、溴化合，钨仅跟氯化合。最高氧化物都呈酸性，但是酸的强度从上到下递减，分别表现为强酸性、酸性和弱酸性。但它们都能形成自己的含氧酸及其盐类。另外，铬可溶于稀酸和多种浓酸，只是在浓硝酸中钝化；钼只溶于浓硝酸和王水，钨则仅溶于王水。耐腐蚀性越来越强。

ⅥB族的3种稳定元素，创造了单质中的两项最高纪录。一是铬的硬度最

表 4-14 ⅣB 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
22 Ti 钛	金属晶体	132.0	47.867	4.507(α)	4.0	523	1660	3287	42.0	$3d^2 4s^2$	1.5	37.7	659	−0.860	−1,0,+2,+3,+4	46,47,48,49,50
40 Zr 锆	金属晶体	145.0	91.224	6.52	4.5	276	1852	4377	40.0	$4d^2 5s^2$	1.4		660	−1.529	+1,+2,+3,+4	90,91,92,94,96
72 Hf 铪	金属晶体	144.0	178.49	13.31	5.0	146	2227	4602	35.1	$5d^2 6s^2$	1.3		654	−1.700	+1,+2,+3,+4	174,176,177,178,179,180
104 Rf 𬬻	金属晶体	166.0	261.11	17.0						$6d^2 7s^2$			490			257^{α},$259^{\alpha,\gamma}$,$261^{\alpha,\epsilon,\gamma}$,$263^{\gamma}$

表 4-15 ⅤB 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
23 V 钒	金属晶体	122.0	50.9415	6.10	>5.0	481	1890	3380	24.8~26.0	$3d^3 4s^2$	1.6	90.4	649	1.031	−1,0,+1,+2,+3,+4,+5	$50^{\beta,\epsilon}$,51
41 Nb 铌	金属晶体	134.0	92.9064	8.57	4.5	264	2468	4742	12.5	$4d^4 5s^1$	1.6		658	−0.640	−1,0,+1,+2,+3,+4,+5	93,74^{β}
73 Ta 钽	金属晶体	134.0	180.9479	16.60	7.0	138	2996	5425	12.45	$5d^3 6s^2$	1.5	80.0	728	−0.812	−1,0,+1,+2,+3,+4,+5	180,181
105 Db 𬭊	金属晶体	153.0	262.11	21.60						$6d^3 7s^2$			596			$262^{\alpha,\gamma}$,$263^{\alpha,\epsilon}$

高，为莫氏9级，但密度却在本族中最小；二是钨的熔点最高，为3410℃。虽然钨的硬度与钽、铼、锇并列第二，但仍有良好的延展性。虽然受镧系收缩的影响，钼和钨的性质比较接近，但却没有出现那种总爱共生在一起的现象，它们和铬一样都各有自己独立的矿床：铬有铬铁矿和铬铅矿，钼有辉钼矿和钼华矿，钨有白钨矿和黑钨矿。

铬族元素的金属晶体全是立方晶系，块状单质都呈银白色，有光泽，是热和电的良导体，而且随着核子和外能级组的增加，从上到下，密度、熔点、沸点和电离能逐渐增大，比热容和标准电极势逐渐变小，金属性和还原性变弱。

ⅥB族元素的多种理化性质数据，见表4-16。

4.4.15 ⅦB族元素概况

ⅦB族因锰元素打头又称锰族，由于该族在长周期表中处于左数第7纵行，所以IUPAC现今统一名称叫7族。属于副族d区成员，包括锰Mn、锝Tc、铼Re、铍Bh 4种金属元素。但因铍是人造放射性元素，所以通常说的锰族一般是指前3种天然元素，而且主要是指锰和铼两种稳定性元素。

锰族元素的价层电子通式为 $(n-1)d^5ns^2$。各有7个价电子。最外主层的s电子和次外主层的d电子能级比较接近，在化学反应中都可以部分或全部地参与成键，全具有1～7七个正氧化数。但是从上到下，低氧化态渐趋不稳定，高氧化态渐趋稳定。

ⅦB族元素虽然像ⅦA族元素那样都具有7个价电子，但因ⅦA族拥有的全是最外主层上的电子，而ⅦB族拥有的则多数是次外主层上的电子，而且，还有电负性、电离能以及金属与非金属的重大差异，它们的化学性质却远不如ⅦA族元素那样活泼。锰只是中等活泼，在空气中，粉末状锰可以燃烧，块状锰则表面生成致密的氧化膜保护层；加热时才与卤素剧烈反应，高温下与硫、磷、碳化合；在热水中反应放出氢气生成氢氧化锰，溶于稀的硫酸和盐酸。铼和锝的化学性质都不活泼。在空气中不易氧化，铼不溶于盐酸，只在硫酸中缓慢溶解，锝在酸中的溶解度很小，二者均具有一定的耐腐蚀性。从上到下，锰、锝、铼最高氧化物的酸性程度依次递减，单质的还原性依次变弱。

ⅦB族元素虽然都是亲氧元素，在自然界中皆无单质存在，全部以化合物形式存在于矿物中，但是各有特点：锰是宏量元素，地壳丰度高达百万分之950，有方锰矿、软锰矿、红锰矿、褐锰矿多种氧化物矿床；锝虽然是天然放射性元素，但因半衰期很短，原生锝早无行踪，目前仅有地壳丰度百亿分之七的次生锝存在于沥青铀矿的衰变物中；铼为稀散元素，地壳丰度仅为百亿分之四，正因为它如此之少，才成了人们最后发现的一种稳定元素，直到1928年才从600千克辉钼矿中分离出一克铼单质。

ⅦB族元素的多种理化性质数据，见表4-17。

表 4-16　ⅥB 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
24 Cr 铬	金属晶体	118.0	51.9961	7.20	9.0	448	1857	2672	12.90	$3d^5 4s^1$	1.6	63.0	653	1.330	−3,−2,−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6	50,52,53,54
42 Mo 钼	金属晶体	130.0	95.94	10.2	6.0	251	2617	4612	5.20	$4d^5 5s^1$	1.8	96.0	685	0.700	−2,−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6	92,94,95,96,97,98,100
74 W 钨	金属晶体	130.0	183.84	19.35	7.0	134	3410	5660	5.56	$5d^4 6s^2$	1.7	50.0	770	−0.290	−2,−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6	180,182,183,184,186
106 Sg 𬭳	金属晶体	147.0	263.12	23.2						$6d^4 7s^2$			682			$263^{\alpha,\varphi}$,$265^{\alpha,\varphi}$,$266^{\alpha,\varphi}$

表 4-17　ⅦB 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
25 Mn 锰	金属晶体	117.0	54.938	7.44(α)	5.0	477(α)	1244	1962	278	$3d^5 4s^2$	1.5		717	1.510	−3,−2,−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6,+7	55
43 Tc 锝	金属晶体	127.0	97.907	11.487		243	2172	4877	8.6	$4d^5 5s^2$	1.9		702	0.738	−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6,+7	97^{ϵ},98^{β},99^{β}
75 Re 铼	金属晶体	128.0	186.207	21.04	7.0	138	3180	5627	19.3	$5d^5 6s^2$	1.9	15.0	762	0.362	−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6,+7	185,187^{β}
107 Bh 𬭛	金属晶体	145.0	264.12	27.0						$6d^5 7s^2$			625			265^{α},266^{α},267^{α}

4.4.16 ⅧB族元素概况

ⅧB族属副族d区成员，在长周期表上占有左数第8、9、10三个纵行，包括IUPAC统一命名的8、9、10三个小族，共12个成员，即第四周期中的铁Fe、钴Co、镍Ni，第五周期中的钌Ru、铑Rh、钯Pd，第六周期中的锇Os、铱Ir、铂Pt和第七周期中的𨭆Hs、鿏Mt、𫟼Ds。但后三者是人造放射性元素，所以通常说的ⅧB族元素一般都是指的前九种稳定元素。

ⅧB族元素因其特殊性，过去曾经只称为Ⅷ族，它跟稀有气体过去曾称为零族一样，都曾被排斥在主、副族之外。而且，这种方阵形排列的ⅧB族元素，在整个d区被称为过渡元素之前，就曾被称为过渡元素，因为它刚好处于由氧化物矿物类型向硫化物矿物类型的转换位置。

ⅧB族元素的价层电子构型，9种稳定元素中，就有4种属于"反常排列"，不仅全ⅧB族没有统一的价层电子构型，就是现在划分的8、9、10三个小族，也没有统一的价电子构型。如果勉强给ⅧB族一个价层电子构型通式的话，那就是 $(n-1)d^{6\sim10}ns^{0\sim2}$。在化学反应中，除最外主层的s亚层电子能全部或局部地参与成键，大多数次外主层的d亚层电子只能部分地参与成键（钌和锇除外）；而且从左至右，价层电子虽然逐渐增多，但因d亚层上的电子对也随之增多，能参与成键的d亚层电子反而越来越少。这使它们的连续氧化数无论是正值还是负值，都是从左至右依次减少。

ⅧB族元素因受镧系收缩的影响，第一过渡系中的元素与第二、三过渡系中的元素，理化性质差别很大，因此它们又被分成两个小系：第一过渡系中的铁、钴、镍划为一系，它们的价层电子全是正常排列，原子半径非常接近，化学性质相似，都是中等活泼，电负性皆为1.8，均是铁磁性物质。因为其中铁的磁性最强，地壳丰度最大，被发现得最早，故称这一系为铁系。它们都是亲硫元素，在地壳中呈单质和化合物两种形式存在，并且常常共生在一起，就是在天外飞来的铁陨石中也是如此。第二、三过渡系中的钌、铑、钯和锇、铱、铂被划为一系，它们的价层电子构型有66.6%都是"反常排列"，电负性皆为2.2，均具有一定的惰性，全具有极强的耐腐蚀性。因为其中铂的惰性最强，地壳丰度最大，被发现的最早，故这一系又被称为铂系。它们在地壳中也是呈单质和化合物两种形式存在，但因受镧系收缩效应的影响，原子半径比较接近，也常常共生在一起。

铁系金属的性质同中有异。相同的是：在常温干燥条件下，均不与磷、硫、氧、溴、氯等非金属起显著作用，但在高温下，又都能与它们强烈反应；而且，全在冷浓硝酸中钝化。不同的是：化学活泼性从左至右渐弱。在常温下，铁在潮湿的空气和水中会生成一种叫做铁锈的多孔性物质，它不能阻止向内部腐蚀；钴和镍则在空气和水中都较稳定，虽然也能被氧化，但因能在表面形成一层保护膜，可以阻止向内部腐蚀。铁能与稀硫酸、盐酸作用，也溶于稀硝酸；钴和镍则

与稀硫酸、稀硝酸和盐酸作用得很慢。铁在浓碱中便被缓慢腐蚀，钴和镍即便在熔融的碱液中也比较稳定。

铂系的化学惰性从左至右渐强，耐腐蚀性越来越好。钌、锇、铑、铱不溶于普通酸，与王水作用也极其缓慢；钯可溶于硝酸和王水，铂只溶于王水。但六者均可溶于熔融的碱。铂系金属都容易吸收气体，尤其对氢和氧吸收得最多。对有氢参与的化学反应有催化作用。它们既可将氢分子拉成与其他元素易于化合的结构类型，又可将氢分子裂解成更加活泼的氢原子。

ⅧB族元素的某些性质还表现出如下的递变规律：从上到下，密度、硬度、熔点、沸点和原子半径逐渐变大（但在原子半径中，第三过渡系比第二过渡系增加的幅度很小），高价化合物的稳定性渐强，低价化合物的稳定性渐弱，比热容渐小；从左到右，熔点、电离能渐小，金属性和高价化合物的稳定性渐弱，低价化合物的稳定性渐强。

ⅧB族元素的多种理化性质数据，见表4-18。

4.5 对角关系

各种元素的理化性质反映在周期表上，除了同周期元素的水平相关性，同族元素的垂直相关性，很多元素还具有对角相关性，即某一小族中上一周期元素与右边相邻小族的下一周期元素，在性质上存在着不少相同或相似之处，而与同一小族中的其他元素却有许多不同的地方。所以，过去还曾有人绘制过这种对角关系周期表。这里仅对最具代表性的三组对角关系分别加以介绍。

4.5.1 锂与镁的对角关系

锂属于ⅠA族第二周期元素，镁属于ⅡA族第三周期元素，二者构成对角关系，在性质上主要有如下相似之处。

① 锂和镁的单质在氧气中燃烧时，都能形成正常氧化物 Li_2O 和 MgO；碱金属中的其余元素（以R表示），在氧气中燃烧时，则不能形成正常氧化物 R_2O。

② 锂和镁与氧反应均不能形成超氧化物；碱金属中的其余元素，则全能形成超氧化物 RO_2。

③ 锂和镁均能在常温下与氮直接反应，分别生成氮化物 Li_3N 和 Mg_3N_2；碱金属的其余元素在常温下，则不能与氮反应生成 R_3N。

④ 锂和镁都能与碳反应，分别生成碳化物 Li_2C_2 和 Mg_2C_3；碱金属的其余元素则不能与碳反应生成 R_2C_2。

⑤ 锂和镁的氢氧化物均微溶于水，为中碱性，而且经加热便易分解为相应的氧化物；碱金属其余元素的氢氧化物则易溶于水，为强碱性，加热时不易分解成相应的氧化物。

表 4-18　ⅧB 族元素原子参数表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
26 Fe 铁	金属晶体	117.0	55.845	7.86	4.5	448(α)	1535	2750	9.71	$3d^6 4s^2$	1.8	56.2	762	0.771	−2,−1,0,+1,$\underline{+2}$,$\underline{+3}$,+4,+5,+6,	54,$\underline{56}$,57,58
27 Co 钴	金属晶体	116.0	58.9332	8.90	5.5	435	1495	2870	6.24	$3d^7 4s^2$	1.8	90.3	758	1.808	−1,0,+1,$\underline{+2}$,$\underline{+3}$,+4,+5	59
28 Ni 镍	金属晶体	115.0	58.6934	8.90	4.0	439	1453	2732	6.84	$3d^8 4s^2$	1.8	123.1	737	−0.250	−1,0,+1,$\underline{+2}$,+3,+4	$\underline{58}$,60,61,62,64
44 Ru 钌	金属晶体	125.0	101.07	12.30	6.5	238	2310	3900	7.60	$4d^7 5s^1$	2.2		711	0.790	−2,0,+1,+2,+3,$\underline{+4}$,+5,+6,+7,+8	96,98,99,100,102,$\underline{104}$
45 Rh 铑	金属晶体	125.0	102.9055	12.41	6.0	243	1966	3727	10.80	$4d^8 5s^1$	2.2		720	1.400	−1,0,+1,+2,$\underline{+3}$,$\underline{+4}$,+5,+6,	103
46 Pd 钯	金属晶体	128.0	106.42	12.02	4.8	243	1552	3140	10.80	$4d^{10} 5s^0$	2.2		804	0.987	0,+1,$\underline{+2}$,+3,$\underline{+4}$	102,104,105,$\underline{106}$,108,110

续表

元素	晶体类型	原子半径/pm	原子量	密度/(g/cm³)	硬度(莫氏)	比热容/[J/(kg·K)]	熔点/℃	沸点/℃	电阻率/(MΩ/cm)	价层电子构型	电负性(鲍林标度)	第一电子亲和能/(kJ/mol)	第一电离能/(kJ/mol)	标准电极势/V	氧化数	同位素或单一核素
76 Os 锇	金属晶体	126.0	190.23	22.48	7.0	130	3045	5027	9.50	$5d^66s^2$	2.2		840	0.850	0,+1,+2,+3,+4,+5,+6,+7,+8	184,186,187,188,189,190,192
77 Ir 铱	金属晶体	127.0	192.217	22.421	6.5	134	2410	4130	5.30	$5d^76s^2$	2.2		884	0.770	−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6,	191,193
78 Pt 铂	金属晶体	130.0	195.078	21.45	4.3	134	1772	3827	10.60	$5d^96s^1$	2.2	205.3	866	1.200	0,+2,+3,+4,+5,+6	190*,192*,194,195,196,198
108 Hs 𬭶	金属晶体	143.0	265.13	28.60						$6d^67s^2$			711			266*,267*,269*,273*,277*
109 Mt 鿏	金属晶体	144.0	266.13	28.20						$6d^77s^2$			790			266*,268*
110 Ds 𫟼	金属晶体	146.0	269.0	27.40						$6d^87s^2$			903			272*,277*,280*,281*

⑥ 锂和镁的氯化物都易溶于有机溶剂；而碱金属其余元素的氯化物，可溶于无机溶剂的水，不能溶于有机溶剂。

⑦ 锂和镁的氟化物、碳酸盐、硫酸盐和磷酸盐均难溶于水；而碱金属其余元素的这 4 种盐类，则全易溶于水。

⑧ 锂和镁的碳酸盐均不稳定，遇热即分解为相应的氧化物和二氧化碳；碱金属其余元素的碳酸盐，遇热时则不易分解。

⑨ 锂和镁都具有形成配合物的强烈倾向；碱金属的其余元素则无此倾向。

4.5.2 铍和铝的对角关系

铍属于ⅡA 族第二周期元素，铝属于ⅢA 族第三周期元素，二者构成对角关系，在性质上主要有如下相似之处。

① 铍和铝均为两性金属元素，既溶于酸又溶于强碱；碱土金属其他元素都是碱性金属，只溶于酸不溶于碱。

② 铍和铝的单质都几乎不与水发生作用；碱土金属的其他元素则都能与水发生作用，放出氢气，化合为氢氧化物。

③ 铍和铝的单质都能被冷浓的硝酸钝化，碱土金属其他元素的单质，则都不具备这种性质。

④ 铍离子（Be^{2+}）和铝离子（Al^{3+}）都能强烈发生水合作用和水解作用；碱土金属其他元素的离子，则都不具备这种性质。

⑤ 铍和铝的氢氧化物都呈两性，既溶于酸又溶于碱；碱土金属其他元素的氢氧化物皆呈碱性，只溶于酸不溶于碱。

⑥ 铍和铝的碳化物属于同一类型（Be_2C_3，Al_4C_3），水解后皆产生甲烷；碱土金属其他元素的碳化物类型均与此不相同。

⑦ 铍和铝的氯化物都是双聚合物，并显示共价型，能升华，可溶于有机溶剂；碱土金属其他元素的氯化物则与此全不相同。

⑧ 铍和铝的氧化物 BeO 和 Al_2O_3，都具有高熔点和高硬度，均能形成宝石；碱土金属其他元素的氧化物（RO，R 代表碱土金属元素），熔点和硬度均比较低，都不能形成宝石。

⑨ 铍盐和铝盐多数属于易溶盐类；碱土金属其他元素的盐类，则多数都是难溶的。

4.5.3 硼和硅的对角关系

硼属于ⅢA 族第二周期元素，硅属于ⅣA 族第三周期元素，二者构成对角关系。硼和硅全是非金属元素，它们只能与ⅣA 族中的非金属碳相比。在性质上，硅和异族元素硼的相同或相似之处，却恰是与同族元素碳的不同之处。主要表现在如下方面。

① 硼和硅在自然界只呈化合物形式存在；而碳在自然界除了以化合物形式存在外，还以石墨、金刚石、球形碳和单质纳米管等单质存在。

② 硼和硅的单质皆易与强碱反应，而碳元素的石墨则被硝酸或高氯酸氧化。

③ 硼和硅的氧化物 SiO_2 和 B_2O_3，都是难溶于水的固体，而碳的氧化物 CO_2 和 CO，则都是可溶于水的气体。

④ 硼酸 H_3BO_3 和硅酸 H_2SiO_3，在水中的溶解度较小；碳酸 H_2CO_3 在水中的溶解度很大。

⑤ 硼酸和硅酸比较复杂，皆有正酸 H_3BO_3 和 H_4SiO_4、偏酸 HBO_2 和 H_2SiO_3、焦酸 $H_2B_4O_7$ 和 $H_6Si_2O_7$；而碳酸单一，只有 H_2CO_3。

⑥ 因为硼—硼键和硅—硅键的键能较弱，碳—碳键的键能较强，所以，在与氢形成的化合物中，硼烷和硅烷的种类比碳烷少得多。

⑦ 硼烷和硅烷皆易水解，而且热稳定性差；而碳烷不水解，并且热稳定性较强。

⑧ 硼和硅的卤化物均易水解，而碳的卤化物在一般情况下不水解。

⑨ 硼和硅都容易形成配合酸，如 HBF_4 和 H_2SiF_6，而碳则不容易形成相应的配合酸。

第5章 Chapter 5

元素周期表中的元素分类

对元素比较模糊的分类概念，在公元前炼金术开始时就产生了。因为炼金术士的目的非常明确，就是企图通过某种形式的炼，把当时的贱金属铁和铅、锡变成贵金属白银和黄金。12 世纪欧洲著名炼金家洛吉·培根在《炼金术原理》一书中，更有“汞为金属之父，硫为金属之母”的说法。显然，都是把金属当作元素的一类看待的。至于对元素比较明晰的分类，则发端于 18 世纪后期。1789 年，法国化学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier，1743—1794）在《化学的元素》一书中，把当时他认为的 33 种简单物质一律视为元素，分为气态的简单物质、能氧化和成酸的简单非金属物质、能氧化和成碱的简单金属物质和能成盐的简单土质四类。不过他的分类有不少错误（详见本书 1.2 节）。

19 世纪初期，瑞典化学家贝齐里乌斯（J. J. Berzelius，1779—1848）根据元素的延展性、导热性等物理现象，首先把当时已知的 40 多种元素分为两类——金属和非金属。后来人们发现，对化学元素分类只依据物理性质有失偏颇，因此以后又兼顾到各种元素的原子在化学反应中得失电子的难易这种化学性质，把元素分为金属、非金属两类，这才得到了业内人士的一致公认，并在各式周期表上都做出明显的标示。

随着科学技术的进步，人们在发现某些物质具有放射性后，又根据各种元素的同位素是否全具有放射性或裂变性，把元素分为放射性元素和稳定性元素两类。在现代的各式周期表中，也对此都有明显的标示。1911 年，德籍挪威科学家哥德斯密特（V. M. Goldschmidt，1888—1947）利用光谱分析和 X 射线分析，在研究地球化学时又把元素分为四类：亲铁元素、亲硫元素、亲石元素和亲气元素。不过，这是多种概念相互交叉的分类，往往你中有我、我中有你，就好像一个人有多种身份。它们都是存在环境中彼此相亲的元素，在现代元素周期表上虽然没有明显的标识，却也具有一定的区域性。

5.1 金属元素和非金属元素

5.1.1 金属元素

金属元素就是在化学反应中很容易或比较容易失去价层电子、却不能得到或

很难得到价层电子的一类元素。从周期表上的中文名称看，除汞外，全是带金字偏旁的元素，另外还有尚无中文名称只有临时元素符号的 112 号 Uub、113 号 Uut、114 号 Uuq、115 号 Uup 和 116 号 Uuh。包括氢以外 s 区、d 区和 f 区的全部元素，另外还有 p 区金属与非金属分界线以下部分的一些元素，合计 95 种。它们的价层电子构型中，绝大多数只有 1～2 个最外主层的 s 亚层电子，少数还具有 1～4 个最外主层的 p 亚层电子，只有钯在最外主层上 1 个价层电子也没有。

(1) 金属元素的主要物理性质

金属元素在常温下，除汞为液体外，其余成员全呈固体存在，而且在固体状态下均呈金属晶体，大部分为立方晶系和六方晶系，少数还有三方晶系和三斜晶系，各原子间全以金属键结合。除碱金属和镓、汞外，都具有较大的密度、硬度和较高的熔点、沸点，而且绝大多数均具有延展性和可塑性。金属表面和原子间存在的许多自由电子，既使它们都有不同的金属光泽和不同程度的光电效应，又使它们皆具有不同程度的导电性能和传热性能。

所谓延展性，是指可向四周扩展，能够抽成细丝和压成薄片的一种性能；所谓可塑性，是指可以进行机械加工，能够打造成各种形状的一种性能。之所以具有延展性和可塑性，全是金属键的特性使然：金属晶体被电子云束缚得很紧，表面受到打击或抻拉时，各层电子云只是相对滑动，不会出现断裂或破碎。

所谓金属光泽，即金属的一种强烈反光性能。金属表面吸收光能后，被激发的电子在跳回低能位的基态时，反射出了不同波长的光。所谓光电效应，即金属表面在强光照耀下释放出电子的现象。因为有些金属表面电子吸收了光子的强大能量，具备了摆脱核电荷引力的本领，它们被激发到高能态后不再跳回基态，而是直接飞出金属表面，成为游离态电子。

所谓导电性，是指金属有传导电流的功能。这是因为在外加电场作用下，自由电子在晶体里能够进行定向运动，形成电流。不过，金属的导电性一般都随温度的升高而降低。所谓传热功能，是指当金属的某个局部受热后，能够很快地把热传播开来，使金属全部达到温度的均一化。这是因为自由电子受热后加速运动，并频繁地与周围和前进途中的原子或正离子发生碰撞，从而把能量以热的形式传给了对方。

(2) 金属元素的主要化学性质

金属元素的电负性一般都小于 2.0，在与电负性高的非金属元素反应中容易给出电子，一部分组成离子键，在形成的离子化合物中显正价，是还原剂；一部分组成共价键，在共价化合物中也显正价，是还原剂。不过还有一部分以金属键形成金属间化合物，或是在化合物分子中作为中心离子，那就有的显示正价为还原剂，有的显示负价为氧化剂。更有一部分副族金属与原子体积较小的非金属形成间充型化合物，或因参与双方成员的多少不定，形成非正比化合物。由此可以看出，各种金属元素因其活泼程度不同，给出电子的能力也不一样。从 1865 年

俄国化学家贝凯托夫（H. H. BeKeTOB，1827—1911）排出的金属活动顺序（钾、钠、钙、镁、铝、锰、锌、铬、铁、镍、锡、铅、氢、铜、汞、银、铂、金）看，排得越靠前的金属越活泼，给出电子的能力越强；越靠右端的金属活泼性越差，给出电子的能力越弱。而且，位于氢左侧的金属，能跟水和酸溶液中的氢阳离子作用，把自己的电子给予氢阳离子，使其还原成氢气析出，而自己则被氧化，形成金属阳离子；位于氢右侧的金属，因其给出电子的能力低，在水和酸溶液中均不与氢阳离子发生作用，不会有氢气析出。并且，排在前面的金属，可以把后面的金属从它们的盐溶液中置换出来；后面的金属，则不能把前面的金属从它们的盐溶液中置换出来。

金和铂系元素的电负性都≥2.2，ⅢA族至ⅥA族中的金属元素最外层电子则分别为3～6个。它们之所以仍为金属元素，一是因为它们的物理性质基本上符合金属元素的特征，二是因为它们在化学反应中一般只表现出容易失去电子和电子偏离自己的金属元素的特征。只有少数金属在配位化合物、有机化合物和金属间化合物中，才有电子偏向自己的现象。

金属元素之所以容易失去电子，是因为它们的原子半径大，电负性、电离能、电子亲和能和标准电极势都小。金属元素之所以要给出电子，是因为它们的最外主层的价电子一般都比较少，距离最外主层满员的、最稳定的8电子结构比较远，通过给出最外主层的几个电子，将已经满员的次外主层的s、p亚层转化为最外主层，就使自己成了像上周期稀有气体那样稳定的价层电子构型。

金属元素与氧化合，一般来说，低氧化态的金属形成碱性氧化物，中等氧化态的金属形成两性氧化物，最高氧化态的金属形成酸性氧化物；金属元素与氢化合，一般来说，s区金属形成离子型氢化物，d区金属形成间充型或合金式氢化物，p区金属形成共价型氢化物。金属元素与卤素化合，可形成无氧酸盐；与酸反应，可放出氢气，形成与该酸相对应的盐类；与盐反应，活泼性强的金属可置换出其中活泼性较差的金属，并生成一种新盐；与水反应，活泼性强的金属，常温下就可置换出水中的氢；中等活泼的金属，需在加热条件下才能置换出水中的氢，但都能形成碱；碱性金属不能与碱反应，只有两性金属才能与碱反应；金属之间相互反应，可形成三类化合物：库尔纳可夫型（如 Cu_3Au）、贝塞罗型（如 NiAl）和道尔顿型（如 PtSi）。

5.1.2 非金属元素

非金属元素大多数都是在化学反应中既能得到电子也可以失去电子的一类元素。只有轻稀有气体既不能得到电子又不能失去电子，而重稀有气体只能失去电子，氟则只能得到电子。非金属在周期表上的中文名称，除溴以外，全是偏旁为石字边和气字头的元素，另外还有一个没有中文名称的118号元素Uuo。几乎全处于p区，共23种元素。它们的价层电子构型，绝大多数是最外主层上的电子

大于或等于半满，只有硼例外。

（1）非金属元素的主要物理性质

非金属元素不仅在常温下有气体、液体和固体之分，而且在全呈固体时，晶体类型也比较复杂。它们多数是以分子间力结合的分子晶体，少数是以共价键结合的原子晶体，还有一些是处于二者之间的过渡类型——链状结构晶体和层状结构晶体。由于它们的晶体结合力都比较弱，所以绝大多数非金属元素在物理性质上，基本上都具有跟金属元素的物理性质正好相反的特点。比如，大多数非金属元素都没有金属光泽和光电效应，而且大多数密度、硬度小，熔点、沸点低，更无延展性和可塑性，传热、导电性也很差，许多都是绝缘体。即便是在能导电的个别非金属元素或其某种同素异形体，它们的导电能力也是与金属元素相反——随温度的升高而增强，随温度的降低而减弱。

（2）非金属元素的主要化学性质

非金属元素的价层电子不仅都是最外主层的电子，而且大多数分别为4～8个。只有氢、氦、硼分别是1个、2个和3个。氢和氦因属超短周期元素，价层电子只充填最外主层上的一个s轨道，虽然它们仅有一、两个电子，却已经分别使价电子层成为半满和全满构型。硼的价层电子不足满员之数的一半，而且没有负氧化数，为什么还会成为非金属元素？这是由它在多方面化学反应中的具体表现决定的。因为它在化学反应中不仅也能和某些金属元素化合，使共用电子对靠近自己，而且还能与卤素反应可以形成酸性化合物，而金属元素与卤素反应生成的则是无氧酸盐；而且，硼和氟的化合物与水反应，可以形成无氧酸——氟硼酸，硼和氧形成的酸性化合物与水反应，也可以形成含氧酸——正硼酸、偏硼酸、四硼酸和焦硼酸。另外，硼的物理性质主要表现出来的也是非金属特征。而且唯其如此，才十分完美地成就了p区随着族序的逐一增高，金属元素依次同步递减，非金属元素依次同步递增的规律。这真是大自然的匠心独运。

非金属元素与金属元素反应时，很容易得到电子，或使共用电子对靠近自己。它之所以能获得电子，是因为它们比起金属元素来，电负性和电子亲和力一般都比较大。非金属元素之所以要获得电子，是因为它们的价层电子比起金属元素的价层电子来，距离最外主层满员的、最稳定的8电子结构比较接近，于是便通过填满自己的最外主层，以达到与本周期稀有气体一样稳定的价层电子结构。它们与s区金属反应，绝大多数形成离子型化合物；与d区金属反应，绝大多数形成间充型化合物；与p区金属反应，多数都形成共价型化合物。

非金属元素的电负性除价层电子满员的稀有气体外，一般都大于2.0，彼此之间进行化学反应，都是组成共价键，形成共价化合物。在共价化合物中，那些电负性大、非金属性强者使共用电子对靠近自己，显负价；那些电负性小、非金属性弱者使共用电子对远离自己，显正价。它们之所以不是给出电子或得到电子，是因为彼此之间的电负性差值不是太大，没有任何一方的核电荷具有压倒对

方的绝对优势，所以就采取了拿出 1～4 个电子作为公用的办法，使彼此的原子都能达到像本周期稀有气体一样稳定的价层电子构型。不过，电负性大、电子亲和能也大的非金属单质，能把二者都比自己小的非金属单质，从它们的化合物中置换出来。

非金属元素与氧反应，一般都是形成酸性氧化物（氟因其电负性比氧大，二者作用的产物叫氟化物），而酸性氧化物与水反应，一般都能形成多种含氧酸。非金属元素与氢反应，形成气体或液体化合物，都叫某化氢，除了氧化氢（水）呈中性外，其余分别呈强酸性、酸性或弱酸性；这些酸性某化氢与水反应，一般都能形成无氧酸。大多数非金属元素常温下都不与水反应，只有卤素与水可发生程度不同的反应；在高温下，硼和碳可与水反应。除氟、氧、碳外，大多数非金属元素均与强碱反应。

5.1.3 类金属及其性质

类金属也叫准金属或半金属，主要是指在物理性质上介于金属元素和非金属元素之间的一类单质（包括某些元素中的某种同素异形体，即元素相同、分子结构不一样的物质）。它们在周期表上，处于 p 区金属与非金属阶梯式分界线两侧及其附近。在该分界线以下，有金属元素中的锗和锑；在该分界线以上，有非金属元素中的硅、砷、碲；还有锡、铋、硼、碳、磷、硒、碘、砹几种元素中的某些同素异形体。其中以金属元素中的锗和非金属元素中的硅最典型，二者都是优良的半导体材料。

首先从固体的结晶类型上讲，按金属元素晶体结构的一般规律，铋、锡、锗、锑本应该全是金属晶体，但在实际上，铋却是近于金属晶体的层状结构晶体，锡的两种同素异形体白锡和灰锡，却是一个为金属晶体，一个为原子晶体，锗则成了金属元素中唯一的纯原子晶体，而锑的两种同素异形体黑锑和灰锑，却一个为分子晶体，一个为层状结构晶体。按非金属元素固体时晶体结构的一般规律，砷和砹本应该全是分子晶体，但在实际上，砷的同素异形体之一的灰砷却具有金属晶体外形，砹则成了非金属元素中唯一的全金属晶体。

然后再从物理性质上看，锗、锑、锡、铋虽然是金属元素，但导电性均差，而且锗、锑和铋还没有延展性。而非金属元素中的碲和硒，加热后全有可塑性；硅、碲、硒、砷在固体状态下皆有金属光泽；常温下的碲、熔融状态下的碘，以及碳和磷的同素异构体之一的石墨和黑磷，都能够传热、导电；而且硅和硼的同素异构体之一的晶体硅和由 12 个硼原子组成的 20 面体，它们导电能力的强弱与典型金属元素相反，随着温度的升高而增强，尤其是灰硒还具有良好的光电效应。而铝和钋虽然都紧处于金属和非金属阶梯式分界下面，但因二者分别是比较活泼的两性金属和弱碱性金属，又有很好的导电性能，均不在类金属元素之列。

5.2 放射性元素和稳定性元素

5.2.1 放射性元素

放射性元素就是所有的同位素都具有放射性的元素。所谓放射性，是指某些元素的不稳定核，能自发地放出 α 射线、β 射线和 γ 射线，从而衰变成其他元素的一种核化学性质。相对于稳定性元素来说，这是 3 种最主要的不稳定表现。所谓 α 射线，就是从母核中飞出的能量为几兆电子伏的氦原子核；所谓 β 射线，则是从母核飞出的能量为一兆电子伏的正电子或负电子；所谓 γ 射线，都是从 α 衰变、β 衰变（包括 K 层电子俘获）[1] 后仍处于高度激发状态的子核中，很快飞出的能量超过一兆电子伏、波长小于 10^{-13} 米的电磁波。所谓 K 层电子俘获，就是核电荷很强的电磁引力，促使离原子核最近的 K 层轨道上的一个电子，被迫落进原子核内，并放出一条 X 射线。

在周期表上，锝、钷、钋、砹、氡和第七周期中已经发现的全部元素（包括锕系）都属于放射性元素。根据来源不同可把它们分为两类：一类来源于地球的岩石圈、大气圈和水圈，它们都是在地球的生成过程中，从原始的太阳物质中分离出来的，叫天然放射性元素，除锝、钷、砹、钫外，一般都能够长久存在。92 号铀及其以前的放射性元素都属于此类。另一类来源于人工合成，叫人造放射性元素，它们都不能长久存在。93 号镎及其以后的所有元素都属于此类。其实这种划分并不严格。虽然把锝、钷、砹、钫归入天然放射性元素，它们的不少同位素凿实也是由天然元素衰变或裂变而来，但其数量极少；而且半衰期很短，尤其是钷、砹、钫三元素，寿命最长的同位素分别只有 17.7 年、8.7 小时和 22 分钟。其中寿命最短的是钫-217，半衰期仅仅为 22 微秒！人们一开始时见到的锝、钷、砹、钫，不仅全是人造的，而且现在拥有的这些元素绝大部分也是人造的。而镎、钚、镅、锔虽然归入了人造元素，但是它们的不少同位素却是从天然放射性元素铀直接 β^- 衰变而来，或经多次俘获中子后又连续地 β^- 衰变而来。而且它们的半衰期也并不是都短，它们寿命最长同位素的半衰期分别为 214 万年、8000 万年、7370 年和 1600 万年。因此，在一些品位较高的沥青铀矿中，也应该痕量存在它们的天然同位素。之所以会出现这种不严格的划分，是因为从 1789 年发现铀到 1939 年人造出 93 号元素镎之前的一个半世纪里，铀一直是周期表上的最后一个天然元素，而且铀后的一切元素，一开始也的确都是人工制造出来的。

天然放射性元素能够长久存在的原因有三：一是半衰期特别长，二是地壳丰

[1] 在某些情况下，原子核从激发态向低能态跃迁时，不是全通过放出 γ 射线释放能量，也通过内部电子转换的形式，即将部分能量直接交给核外电子，使其飞出原子而释放。比如铟-113 的一个同质异能素 ^{113m}In，当跃迁到 ^{113}In 基态时，放出 γ 射线的概率是 65%，内部电子转换的概率是 35%。

度较大，三是半衰期虽短、储量虽少，但其数量庞大的母核每年都可以通过衰变，为它们生出不少“小弟弟”，也能维持香火不断。人造放射性元素之所以必须人造，原因有二：一是因为它们的寿命很短，半衰期最高者也不过 8000 万年，最短者则以微秒计，在地球几十亿年的演化中早就衰变得无影无踪了；二是因为它们的质量很大，比它们质量小的天然放射性元素，不可能作为它们的母核衰变出比自身还大的超重元素。虽然 99 号元素以前的 7 种人造元素，都或多或少的有部分同位素可以 β^- 衰变为同量异位素，即质量数相同、原子序数增 1 的元素，但是，既然它们的母核就是人造元素，当然它们也算人造元素的子孙。

在放射性元素中，还有一种不稳定的表现，就是少量放射性元素具有裂变性质，即由一个重原子核分裂成两个中等大小的原子核或更多个大小悬殊的碎块。这种性质的表现有两种情况：一是受激裂变，即在外来慢中子的轰击下，原子核产生剧烈的震荡后，分裂成两个质量不同的子核，并放出 2～3 个中子和强大的能量，比如铀-235 和钚-239 就具有这种性质。这种现象既在所有的铀矿中分散而缓慢地进行着，又在人们制造的原子弹爆炸时集中而剧烈地进行。另一种是自发裂变，即不需借助外来的力量，不稳定核本身就自发地分裂成两个子核，也释放出很多能量，比如铀-238、镄-257 和钔-258 就具有这种性质。

衰变的产物是一定的，裂变的产物带有或然性。

不稳定核放出 α 射线后，都是变成比自身质量少 4、原子序数小 2 的子核。比如 88 号元素镭的一个常见核素镭-226，进行 α 衰变后，子核一定是 86 号元素氡的一个常见核素氡-222；94 号元素钚的一个同位素钚-239 进行 α 衰变后，子核一定是 92 号元素铀的一个同位素铀-235。就连稳定性元素的放射性核素进行 α 衰变后也是这样。比如 60 号元素钕的放射性核素钕-144α 衰变后，子核一定是 58 号元素铈的同位素铈-140；78 号元素铂的一个放射性同位素铂-190α 衰变后，子核一定是 76 号元素锇的一个同位素锇-186。

β 衰变虽然有母核放出负电子和放出正电子之分，但无论哪种衰变类型所产生的子核也都是一定的，而且核反应前后质量数不变。从核内中子里放出一个负电子的 β^- 衰变，子核都是比母核的质子数增 1，转化为比母核原子序数大 1 的元素。比如第一号元素氢的一个放射性同位素氢-3，它的中子数是质子数的 2 倍，二者的数量关系严重失调，核内的一个中子便放出一个负电子转化为质子，同时释放出一个电子型反中微子，β^- 衰变成第 2 号元素氦的一个同位素氦-3。从核内质子里放出一个正电子的 β^+ 衰变，子核都是比母核的质子数少 1，转化成比母核原子序数小 1 的元素。比如，7 号元素氮的一个人造放射性同位素氮-13，比起核内中子与质子至少应保持 1∶1 的关系，出现了质子反比中子多的反常现象（超短周期的两元素例外），便由核内质子放出一个正电子转化为中子，同时释放出一个电子型中微子，β^+ 衰变为 6 号元素碳的一个同位素碳-13。原子核吸收一个负电子的 K 层轨道俘获，只是与核内放出一个正电子的 β^+ 衰变形式不同，但其

结果都是将母核内的一个质子变成中子，使子核比母核的质子数少 1，转化为比母核原子序数小 1 的元素。比如 43 号元素锝的一个同位素锝-97，它的核电荷从离原子核最近的 K 层轨道上吸下来一个电子，使核内一个质子变成中子，同时释放出一个电子型中微子，转变成 42 号元素钼的一个同位素钼-97。而且，正因为 β^+ 衰变与 K 层电子俘获同功，所以二者有时可在某放射性元素的某一同位素中单独出现，也往往可在某放射性元素的某一同位素中共同出现，只不过概率不同而已。比如：钷-138 基态核素 100%进行 β^+ 衰变，钷-135 激发态核素 100%进行 K 层电子俘获；钷-142 基态核素 78.03%进行 β^+ 衰变，29.97%进行 K 层电子俘获。

重不稳定原子核的裂变，母核都是"分娩"出大小不同的两个子核，质量变化在一个较大的范围，但也有一定的规律，即两个子核的原子序数之和都与母核的原子序数相等。不过，由于在裂变时还放出 2～3 个中子，所以两个子核的质量之和，总是低于母核质量 2～3 个原子单位。比如铀-235 的受激裂变，每次分裂出的两个子核，都在 28 号元素镍和 64 号元素钆之间，两个子核的原子序数之和都等于 92；又如铀-238 的自发裂变，有时分裂成 36 号元素氪和 56 号元素钡，有时分裂成 38 号元素锶和 54 号元素氙，也有时分裂成 41 号元素铌和 51 号元素锑，等等。

不过，既不是一个放射性元素只有一个核素，也不是每一个放射性同位素都只有一种衰变形式。不论放射性元素还是稳定性元素的放射性核素都是如此（见表 5-1）。

有些原子核为什么会出现放射现象和裂变现象呢？这主要取决于它们的内部结构和能量大小。在周期表中随着原子序数的递升，核内质子和中子比赛着增加，但原子半径则增加的幅度很小。尤其是在同一周期元素中，从左到右，绝大多数元素的原子半径不但不增加，反而递减。以致到 84 号元素钋，质子数比氢增加了 83 倍，原子量增加了 206 倍多，但原子半径却只增加了不到 2.8 倍；或者说，原子半径的增加幅度，仅为质子增加幅度的 3.37%，仅为原子量增加幅度的 1.35%！而核半径的增加，最多也不允许超过 1.4fm（即 1.4×10^{-15}m，fm 称作费米或飞米）。因为在一定空间范围内，相同电荷的质子数越多，彼此相斥的总能量就越大。所以，当这种能量增加到一定限度，核内凝聚核子的强力（也称核力）与核电荷产生的斥力失去平衡，就势必出现不稳定状态。即便是核内还有比质子更多的中子在其间扮演"和稀泥"的角色，或者说做黏合剂，众多的质子也不能再亲密无间地团结在一起，于是便遵照高势能总是向低势能转化从而达到稳定状态的自然规律，各种超钋元素就分别通过 α 衰变、β 衰变或不同裂变并伴之放出中子和 γ 射线的形式，不同程度地释放出核内能量并减少原子质量。如果衰变后的子核即使放出 γ 射线仍不稳定，就还会不停地继续衰变，直到子核变为稳定性元素的稳定性同位素为止。比如 64 号稳定性元素钆的天然放射性同位素

表 5-1　天然放射性核素的主要衰变类型

原子序数	元素名称	核素符号	衰变类型
1	氢	^{3}H	β^-
6	碳	^{14}C	β^-
19	钾	^{40}K	β^-,ε
23	钒	^{50}V	β^-,ε
37	铷	^{87}Rb	β^-
41	铌	^{94}Nb	β^+,β^-
43	锝	^{95}Tc	β^+,ε
		^{97}Tc	ε
		^{98}Tc	β^-
		^{99}Tc	β^-
52	碲	^{123}Te	ε
53	碘	^{129}I	β^-
57	镧	^{138}La	α,β^-
60	钕	^{144}Nd	α
61	钷	^{137}Pm	β^+,ε
		^{145}Pm	ε
		^{146}Pm	ε,β^-
		^{147}Pm	β^-
62	钐	^{147}Sm	α
		^{148}Sm	α
		^{149}Sm	α
64	钆	^{152}Gd	α
71	镥	^{176}Lu	β^-
75	铼	^{187}Re	β^-
78	铂	^{190}Pt	α
		^{192}Pt	α
81	铊	^{206}Tl	β^-
		^{207}Tl	β^-
		^{208}Tl	β^-
		^{209}Tl	β^-
82	铅	^{209}Pb	β^-
		^{210}Pb	β^-
		^{211}Pb	β^-
		^{212}Pb	β^-
83	铋	^{210}Bi	α,β^-
		^{211}Bi	α,β^-
		^{212}Bi	β^-,α
		^{213}Bi	α,β^-
84	钋	^{209}Po	α,ε
		^{210}Po	α
		^{211}Po	α
		^{212}Po	α
		^{213}Po	α
		^{214}Po	α
		^{215}Po	α,β^-
		^{216}Po	α
		^{218}Po	α,β^-
85	砹	^{209}At	ε,α
		^{210}At	$\varepsilon,\alpha,\beta^+$
		^{211}At	ε,α
86	氡	^{219}Rn	α
		^{220}Rn	α
		^{222}Rn	α
87	钫	^{212}Fr	$\alpha,\varepsilon,\beta^+$
		^{221}Fr	α
		^{223}Fr	α,β^-
88	镭	^{223}Ra	α
		^{224}Ra	α
		^{225}Ra	β^-
		^{226}Ra	α
		^{228}Ra	β^-
89	锕	^{225}Ac	α
		^{227}Ac	β^-,α
		^{228}Ac	β^-
90	钍	^{230}Th	α
		^{231}Th	β^-
		^{232}Th	α
		^{234}Th	β^-
91	镤	^{231}Pa	α
		^{233}Pa	β^-
		^{234}Pa	β^-
92	铀	^{232}U	φ
		^{233}U	α
		^{234}U	α
		^{235}U	α
		^{238}U	φ,α

注：衰变类型中的符号意义：α 为阿尔法衰变，β^- 为负贝它衰变，β^+ 为正贝它衰变，ε 为电子轨道俘获，φ 为自发裂变。

钆-152，钆-152 放出一个 α 粒子衰变成 62 号稳定性元素钐的天然放射性同位素钐-148，钐-148 又放出一个 α 粒子衰变成 60 号稳定性元素钕的天然放射性同位素钕-144；钕-144 又放出一个 α 粒子衰变成 58 号稳定性元素铈的稳定性同位素铈-140，才能最后稳定下来，与地球共存亡。稳定性元素的放射性核素尚且如此，天然放射性元素和人造放射性元素的同位素就更是这样。而且，它们无论是 α 衰变、β 衰变、K 层电子俘获还是自裂变，都有这种连续衰变的可能性和普遍性，只不过有的是连续进行单一类型的挤奶式衰变，有的是连续进行不同间隔、不同类型的交替性衰变罢了。

可是，43 号元素锝和 61 号元素钷，它们的核电荷比起 84 号元素钋都差得多，为什么还是放射性元素呢？从前有一种说法：因为它们都符合前苏联科学家苏卡列夫（C. A. Шукарев）在 1924 年提出的"同位素统计规则"。该规则指出：周期表上左右 2～3 个相邻元素，如果都有质量一般大的同位素，它们因质量相同而位置各异，彼此之间就互称同量异位素，那么，其中必定有一个同量异位素是放射性的。按此规则，锝的三个半衰期最长的天然同位素都是同量异位素，其中锝-97 与它前一个邻居钼的同量异位素钼-97 质量相同，锝-98 和锝-99 与它后一个邻居钌的同量异位素钌-98 和钌-99 质量相同，而左右邻居的那些同量异位素全是稳定性同位素，自然锝的三个天然同量异位素就皆为放射性同位素，它作为放射性元素当然就毫无疑义了。钷相对于它的左邻右舍来说，不仅半衰期最长的钷-145 是同量异位素，就是半衰期第二长和第三长的钷-146 和钷-147，也都是同量异位素，而左右邻居的那些同量异位素全是稳定性同位素，所以它也成为理所当然的放射性元素。

不仅钋前的放射性元素遵守"同位素统计规则"，稳定性元素中的不少放射性同位素也遵守这个规则。比如氢-3、碳-14、钾-40 和钒-50，之所以都是稳定性元素的放射性同位素，就是因为它们各自的邻居氦、氮、氩、钙、钛、铬，都分别有与其质量相同的同量异位素氦-3、氮-14、氩-40、钙-40、钛-50 和铬-50，而且全是稳定性同位素。

但是，稳定性元素钕、钆、铂、钐的 1～3 个进行 α 衰变的放射性核素，它们的左邻右舍中都没有出现相同质量的核素。这是由于同位素统计规则，只适用于正、负 β 衰变和 K 层电子俘获衰变形成的子、母核。因为母核 β^- 衰变后只是变成原子序数增 1 的子核，母核 β^+ 衰变和 K 层电子俘获衰变后都是变成原子序数减 1 的子核，每对子、母核的质量数完全相同。所以，这种子、母核都构成了同量异位素，而母核 α 衰变后产生的是原子序数减 2、质量数减 4 的子核，自然在母核的近邻中就不会出现同量异位素。

不过，这一切都只是说的一大堆事物的现象，并没有触及问题的本质。因为同位素统计规则揭示的至多也只是同量异位素产生的原因，而并非中、小质量的放射性元素产生的原因。比如甭管是放射性元素还是稳定性元素，只要它的一个

同位素可进行 K 层电子俘获或 β^+ 衰变，它前面的那个相邻元素就会出现一个质量数与之相同的同量异位素；只要它的一个同位素可进行 β^- 衰变，它后面的那个相邻元素就会出现一个质量数与之相同的同量异位素；如果它的一个同位素既可 β^- 衰变又可 β^+ 衰变或 K 层电子俘获，那么它的前后两个相邻元素就都会出现一个质量数与之相同的同量异位素；如果它的多个同位素分别进行正、负 β 衰变或 K 层电子俘获，也会出现同样的现象。至于中、小质量的元素凭什么也会成为放射性元素，却仍然是一个未解之谜。

5.2.2 稳定性元素

稳定性元素是相对于放射性元素而言的。因此，这里的稳定性也可以称之为非放射性。在地球环境中，只要不进行人工干预，它们的那些稳定性核素永远也不会变成其他元素，都能与地球共存亡。

在周期表上，钋前元素除锝和钷外全是稳定性元素。但可分为两种类型。一种是所有的天然核素都是稳定性的，只是多少不同而已。它们占了稳定元素的大多数。另一种是除稳定性核素外，还有 1～3 个天然的放射性同位素。但其丰度最大的同位素一般都是稳定性同位素，只有铼-187 是唯一的例外。不过无论以上哪种类型的稳定性元素，还都可以人造出不少放射性同位素。

另外，稳定性元素的天然核素，具有一种耐人寻味的规律性：凡是原子序数为奇数的元素，它们的稳定性核素质量数也大多数都是奇数，而且数量较少，最多也只有两个。比如ⅦB 族中的 25 号元素锰和ⅠB 族中的 47 号元素银，它们的核素质量数都是奇数，分别是锰-55、银-107 和银-109。凡是原子序数为偶数的元素，它们稳定性核素的质量数大多数也都是偶数，而且数量比较多，在 2～10 个之间。比如ⅥA 族中的 50 号元素锡和ⅧB 族中的 76 号元素锇，锡有 10 个同位素，质量数分别是 112、114、115、116、117、118、119、120、122 和 124；锇有 7 个同位素，质量数分别是 184、185、186、188、189、190 和 192。然而，由于自然界中不存在质量数为 8 的天然核素，致使铍在以上两个方面都是唯一的例外——身为偶数元素，却只有一个奇数的核素——9。

5.3 存在于环境中彼此相亲的元素

5.3.1 亲铁元素

亲铁元素包括铁系元素、铂系元素、ⅤB 族元素和ⅣB 族中的钛及ⅥB 族中的铬，它们都是副族 d 区的金属元素。在自然界中，这些元素与铁有很强的亲和力，很容易形成金属间化合物共生在一起，相互结合的键型均以金属键为其特征。但并不排斥也可跟其他金属元素共生，更不影响它们与不少非金属元素反

应，形成多种类型的化合物。它们在地球环境中，主要分布在地核内，其次分布在地壳中的火成岩里。

5.3.2 亲硫元素

亲硫元素包括副族 d 区的ⅠB 族、ⅡB 族和铁系元素，还有主族 p 区的硫、镓、锗、砷、硒、铟、锡、锑、铊、铅、铋、碲、钋等元素。它们在周期表的 4、5、6 周期中是连成一片的，既有金属又有非金属。它们从岩浆中喷出或溢出后，构成地壳岩石的部分材料，彼此形成的化合物在键型上以共价键占主导地位。与硫具有很强的亲和力，在自然中多数呈硫化物存在，小部分呈硒化物、砷化物和碲化物存在。但并不排斥它们也可以与氧和卤素组成不少化合物。

5.3.3 亲石元素

亲石元素主要指亲氧元素，其次是指亲卤素元素，包括主族中的ⅠA 族、ⅡA 族、ⅦA 族元素和氢、硼、铝、碳、硅、氮、磷、锡、氧元素，副族 d 区的ⅢB 族至ⅤB 族元素、铂系元素和铬、钨、锰和铁，还有 f 区的全部天然元素，既有金属又有非金属。彼此形成的化合物键型以离子键占主导地位。在自然界中主要形成含氧酸盐，尤其是硅酸盐和碳酸盐，其次是氧化物、氢氧化物和卤化物。它们在地球上主要集中在岩石圈，是构成地壳岩石和上地幔的主要成分。

5.3.4 亲气元素

亲气元素专指组成大气的气态元素，包括氦、氖、氩、氪、氙、氡和氢、氮、氧。但并非所有组成成员都 100%地分布于大气圈中。即便全是呈单原子分子存在的稀有气体，也只有氖和氩全部分布在大气中；氦、氪、氙和氡则除分布在大气层里，还存在于岩石圈的天然气和铀、钍、镭等放射性元素的衰变产物中，四者除经常有新生的核素问世，氡还具有迅速衰变之势。而以双原子分子存在的氢、氮、氧，更是遍及天上地下，充满人间和整个生物界。在大气圈的中下层，氮和氧占了气体总质量的 99%以上；在大气圈的最高层，氢则以原子的形式高居于最上端；而且氢和氧不仅囊括了整个水圈，还以氧化物、氢氧化物和各种含氧酸盐等矿物遍及广大深厚的岩石圈。

Chapter 6

第6章 元素周期表中多种理化性质的变化规律

元素原子的核外电子结构决定了各种元素单质的理化性质，既决定了原子有效核电荷的强弱和氧化态的多少，以及电负性、电离能、电子亲和能、标准电极势和原子半径、离子半径的大小，又决定了元素的氧化性和还原性、金属性和非金属性，还决定了单质的酸碱性和单质的结晶类型，而各种性质之间不是孤立的，而是相互影响、彼此制约，除了因果关系和平行关系，还有相似关系或相反关系。它们在周期表中的变化，就是元素周期律内容的具体化。主要表现在两个方面：一是在同一周期元素中的变化，二是在同一族元素中的变化。

6.1 有效核电荷在周期表中的变化规律

6.1.1 有效核电荷与化学性质

有效核电荷就是最边远的一个价电子受到核电荷实际引力的大小。随着原子序数的增加，元素原子的核电荷（即质子）是呈线性关系依次增加，而有效核电荷则是呈周期性变化。这是由于有效核电荷的大小，与质子的多少成正比，与原子核跟最边远电子的距离成反比；而且既与核内质子的多少有关，又与外能级组电子建层到哪一亚层有关，还与某些价层电子是否全满有关，而价层电子结构是呈周期性变化的，所以每个元素的有效核电荷，相对于同族和同周期的前一个元素，有的是减小，有的是增加；而且增减的比率也不一样，甚至差别很大。那些元素的原子有效核电荷增加者，一般情况下，电负性、标准电极势、电子亲和能和电离能也随之增大，原子半径在多数情况下则随之减小。致使金属元素失去电子的趋势变弱，化学活泼性变差；而使非金属元素得到电子的趋势变大，失去电子的能力变小，化学活泼性有增有减，但总趋势是变强。比如在同周期金属中，d 区元素比 s 区元素有效核电荷增强，它失去电子的能力就比 s 区差，化学性质不如 s 区活泼；而在同周期非金属中，ⅦA 族元素比ⅥA 族元素的有效核电荷增加，它获得电子的能力便优于ⅥA 族，失去电子能力则不如ⅥA 族，但从全面衡量，ⅦA 族元素的化学活泼性比ⅥA 族元素增强。那些元素的原子有效核电荷减

小者，电负性、标准电极势、电子亲和能和电离能也随之变小，原子半径则随之增大。致使金属元素失去电子的趋势变大，化学活泼性增强；而使非金属元素得到电子的趋势变小，失去电子的趋势变大，化学活泼性虽然有增有减，但总趋势是变弱。比如在同族金属中，同为ⅢA族成员的铝和铊，就因为铊的有效核电荷比铝减弱，铊便比铝较容易失去电子，化学性质比铝活泼；同为ⅦA族元素成员的溴和碘，就因为碘的有效核电荷比溴减弱，碘便比溴失去电子的能力增强，获得电子的能力减弱，但从全面衡量，碘的化学活泼性比溴变弱。

6.1.2 有效核电荷的变化规律

(1) 有效核电荷在同周期元素中的变化

同一周期元素，价层电子都是在同一个外能级组的空间范围内充填，核电荷对最边远电子的引力，一般都是随原子序数的递增而增加；但因价层电子构型的不同，不仅少数元素增加的幅度非常悬殊，甚至还有个别元素减少者，而且减少的幅度相当大。

在主族区段内，同周期内随着原子序数的递增有效核电荷除了正常增加外，当在碱土金属族遇到 ns 价层电子全满时，有效核电荷便大幅度提高；当在稀有气体族遇到外能级组的全部价电子亚层都全满时，有效核电荷增加的幅度就更大。但在硼族遇到 np 亚层在 ns 亚层之外初建层时，有效核电荷则大幅度地降低。

在副族区段中，同周期内除了随着原子序数的递增有效核电荷正常增加外，当在锌族遇到 ns 亚层和 $(n-1)$d 亚层电子均全满时，有效核电荷大幅度增加；但在 f 区遇到 ns 亚层和 $(n-2)$f 亚层电子均全满时，有效核电荷比正常情况下增加的幅度并不大。

(2) 有效核电荷在同族元素中的变化

同一小族元素，由于自上而下每增加一个周期，核外电子构型就增加一个外能级组的空间，也就增加了最边远电子与核电荷的距离，所以在正常情况下，都是自上而下有效核电荷依次递减。

s 区的同一小族各元素，由于价电子充填的最外主层和整个外能级组都处于初建阶段，ns 亚层电子距离核电荷较远，虽然中间既无 $(n-1)$d 亚层电子和 $(n-2)$f 亚层电子对核电荷的屏蔽作用，又没有二者对 ns 亚层电子的排斥作用，但是，由于原子体积从上到下依次增加的幅度较大，致使有效核电荷从上到下依次不是增加而是缩小。

p 区的同一小族，4 和 5 周期元素，已经填满 $(n-1)$d 亚层电子；6 和 7 周期元素，全部填满 $(n-2)$f 亚层电子和 $(n-1)$d 亚层电子。它们既对核电荷有一定的屏蔽作用，又对最外主层电子有一定的排斥作用；虽然核内质子相继增加很多，但是从上到下，有效核电荷的总趋势仍然是依次变小，而且变小的幅度

较大。

d 区的同一小族，由于 4 和 5 周期元素是在充填次外主层的 d 亚层电子，而 6 和 7 周期元素则是在充填完外数第三主层 f 亚层的基础上，又在充填次外主层 d 亚层电子，而且加上镧系收缩（见 6.2 节）和锕系收缩效应，以致从上到下，有效核电荷的变化出现了一个明显的分界：5 周期元素与 4 周期元素相比总趋势是变小，7 周期元素与 6 周期元素相比总趋势也是变小，唯独 6 周期元素与 5 周期元素相比总趋势是变大，不过变大的幅度很小。

6.2 原子半径在周期表中的变化规律

6.2.1 原子半径的类别和化学性质

量子力学的原子模型认为，核外电子是一种动态的概率分布，其运动具有波粒二象性，原子本身并不具有一个明显的界面，从原子核中心到最边远电子的距离实际上是很难确定的。只不过是化学家形象地把原子看成是一种刚性的小球，当两个原子形成化学键时，就相当于两个小球紧密无间地靠在一起。两个原子核间的距离，就等于两个小球的半径之和。那么，测定并计算出两原子核间距离的一半，自然就是原子半径。但是，一律把原子半径理解成最边远电子到原子核中心的距离是不严格的。因为在分子晶体中元素没有键合作用的轨道重叠，其余晶体元素的原子，无论在单质分子中还是在化合物分子中形成化学键时，都有不同程度的轨道重叠。不仅某种元素的原子在与其他元素的原子成键时，因键级或键数的不同，原子轨道的重叠程度不同；就是同一种元素形成不同的单质（同素异形体）分子时，原子轨道的重叠程度也不一样。所以，既没有固定的原子半径，也没有统一的原子半径。而是出现了三种适用范围不同的实体半径和一种勉强涵盖整体的理论半径。单位都是 pm（皮米，$1pm=10^{-12}m$）。

第一实体半径是共价半径，即同种元素的两个原子以共价键结合时，两核间距离的一半，或键长的一半。不过，共价键有单键、双键、叁键之分：单键最长，结合得比较松散；叁键最短，结合得最紧密；双键适中，结合力介于二者之间。如无特殊说明，通常都是指单键的共价半径。元素拥有共价键者最多，它包括了除稀有气体以外的所有元素，占全部元素的大约 94%。

第二实体半径是金属半径，即同一金属元素的单质晶体中，两个相邻原子核间距离的一半。原子的金属半径一般比它的单键共价半径大 10%～15%。元素拥有金属键者次多，包括锗、锑、铋和灰锡以外所有的金属元素和一个非金属元素硼，约占全部元素的 80%。

第三实体半径是范德华半径，也叫接触半径，即以范德华力（又叫分子间力）结合在一起的分子晶体中，两个相邻非键合原子核间距离的一半；或者说，

两个不同分子的同种原子以范德华力接触时，两个原子核间距离的一半。非金属元素原子的范德华半径，比它们的单键共价半径至少大 0.7 倍。现有元素中仅具有分子晶体的气体元素和溴、碘两种卤素，以及磷、砷、硫、硒、锑的部分同素异形体才有范德华半径，占全部元素的不足 15.4％。

三种半径各不相同，而且谁也不具备涵盖所有元素的资格，那么，到底用哪一种作为原子半径的代表呢？为了使尽量多的元素具有可比性，一般都选用涵盖面最大的共价半径做代表，以范德华半径做补充。

所谓理论原子半径，是利用最外主层原子轨道的有效半径，近似地代表孤立原子的半径。它是通过公式 $r_0=(n^2/Z^*)\alpha_0$ 计算出来的[1]。即最大量子数的平方 n^2，除以有效核电荷所得之商，与玻尔半径 α_0 常数 53pm 的乘积。它只小于范德华半径，比金属半径和共价半径都大。顾名思义，理论半径在理论上可适用于所有元素。高胜利、陈三平、谢钢编著的《化学元素周期表》上，给 1～112 号元素标出的原子半径，就是涵盖面最广的理论半径。

原子半径是一种物理量，但也反映化学性质，所以，它不只是表明原子的大小，也关系到该元素原子的有效核电荷、电负性、电离能和电子亲和能的大小，并直接影响价层电子的得失难易和化学活泼程度，以及与周边元素性质的关系问题。一般情况下，原子半径越大，核电荷对最外主层电子的静电引力越弱，电负性、电离能和电子亲和能越小，原子在化学反应中，金属元素越容易失去电子，化学性质越活泼；非金属元素越不容易得到电子，但除氟、氦、氖、氩外，却容易失去电子，化学性质不一定就不活泼。比如，在ⅠA 族金属元素中，从上到下原子半径依次递增，价电子便失去得一个比一个容易，化学性质也越来越活泼；在ⅤA 族非金属元素中，从上到下原子半径递增，价电子便得到的越来越不容易，但价电子的失去得同样也是一个比一个容易，化学性质也比较活泼。原子半径越小，核电荷对最外主层电子的静电引力越强，电负性、电离能和电子亲和能越大，在化学反应中，金属元素越不容易失去电子，化学性质越不活泼；非金属元素虽然有些越不易失去电子，但却都容易得到电子，化学性质仍然越活泼。比如 d 区ⅢB 族至ⅧB 族的同周期金属元素，原子半径从左到右越来越小，它们的价电子便失去得越来越困难，化学活泼性也就越来越差；2 周期ⅢA 族至ⅦA 族的非金属元素，原子半径从左到右越来越小，虽然价电子失去得越来越困难，但得到价电子却越来越容易，化学性质仍然是越来越活泼。相邻元素原子半径比较接近者，它们的某些性质往往也比较接近；相邻元素原子半径相差很大者，它们的某些性质往往也差别较大。比如ⅥB 族中的锆与铪的原子半径，一个为 145pm，一个为 144pm，非常相近，所以化学性质也十分相似。同属于两性金属元素，失去价电子的能力皆弱，金属性和还原性都差，化学性质

[1] Z 右上角为 6 个对称的小点，带有此符号的 Z^* 为有效核电荷，以与原子序数符号的 Z 相区别。

均不活泼，全具有耐腐蚀性，只是程度稍有差异而已；ⅥA 族金属元素钋的原子半径为 164pm，比它左边和上面的两个天然元素近邻的原子量——铋 152pm、碲 135pm 都大出许多，以至于性质出现重大差异：铋和碲为两性元素，其氧化物和水化合都形成的是含氧酸，而钋则为弱碱性元素，氧化物与水化合形成的却是碱性化合物。

6.2.2 原子半径的变化规律

决定原子半径大小的，是核电荷与核外电子的协同效应。反映在周期表上，即与元素所在的周期数和小族位置密切相关。因为在核外电子中，起主要作用的是外能级组中的电子，随着原子序数的增加，核电荷数与核外电子数虽然都是同步增加的，但它们在构成原子半径上扮演的角色是完全相反的。核电荷与最外主层电子的异性相吸，尽力使原子半径变小；外能级组的递增和外能级组中各亚层之间电子的同性排斥，以及各内层电子对核电荷的屏蔽作用，都尽力使原子半径变大。但是，随着原子序数的递增和价层电子构型的差异，这两种相反的力量并非始终是势均力敌的，而是双方随着有效核电荷的大小变化处于一种不同程度的此长彼消或此消彼长之中。这就导致了原子半径在周期表上的变化，既有一般规律，又有特殊情况。

(1) 原子半径在同周期元素中的变化

同一周期元素从左到右，原子半径的变化总趋势是随着原子序数的增加而减小。因为同一周期的元素，都是在同一个外能级组的空间内增加电子。而在外能级组相同的情况下，不管增加的是最外主层上的亚层电子，还是次外主层上的亚层电子或倒数第三主层上的亚层电子，原子核内的核电荷数均随之同步增加，它对最外主层上最边远的电子吸引力都增大。所以，随着原子序数的递增，原子半径便有规律地递减。但因有长短周期和主副族区段的不同，外能级组中拥有的亚层又有层数不同和充填了多少电子的差异，原子半径的递减幅度便有所区别，反常情况的多少和类型也不相同。

在外能级组刚开始建层的 s 区段，既没有次外主层电子对核电荷的屏蔽作用，又没有它们对最外主层电子的排斥作用，核电荷对最边远电子的引力最大，所以原子半径的递减幅度也最大，递减量平均约为 28.3pm；在 d 区的ⅢB 族至ⅤB 族区段，$(n-1)$d 亚层上只有 1～3 个电子，它们无论是对核电荷的屏蔽作用还是对 ns 亚层电子的排斥作用，力量都较小，核电荷对最边远电子的引力较大，所以原子半径的递减幅度也比较大，平均约为 11pm；在 p 区的ⅢA 族至ⅦA 族区段，价电子是在距核最远的最外主层的 p 亚层上增加，而且 ns 亚层上的两个电子离它最近，虽然对核电荷的屏蔽力较小，但对最边远的电子排斥力较大，核电荷对最边远电子的引力更小。所以原子半径的递减幅度比上面两种类型的元素都小，平均约为 2pm；d 区的ⅥB 族至ⅧB 族区段和整个 f 区，由于价层电子增

多而且距离原子核又近，不仅对核电荷的屏蔽力增强，而且对 ns 亚层电子的排斥力也增大，致使核电荷对最边远电子的引力最小，所以二者原子半径的递减幅度也最小，平均约为 1pm。

但是，d、f、p 三区都有反常情况出现：d 区的ⅠB 族和ⅡB 族，f 区的铕、镱和锔、锘，由于它们价电子的充填都形成了电子云呈球状对称分布的半满结构或全满结构，对核电荷的屏蔽力分别增加到较大值和最大值，致使核电荷对最边远电子的引力陡然不同程度地下降，所以原子半径都有不同程度的回升；p 区的稀有气体元素，不仅价层电子构型呈全满结构，而且应用的又是非键合作用的范德华半径，原子半径增加的幅度就更大。不过，价层电子具有一个半满、一个全满结构类型的元素，原子半径不减小反而增大的情况并不是普适的，d 区的ⅦB 族和 p 区的ⅤA 族，它们的元素都是反常中的反常——就又变为正常了：原子半径依然还是随着原子序数的增大而减小。

（2）原子半径在同族元素中的变化

同一小族中的元素从上到下，原子半径变化的总趋势是随着周期数的增加而增大。因为在同一小族中，每增加一个元素就是在其核外电子中增加了一段与所在周期数相同的外能级组的存在空间，不管增加的是第几外能级组，原子半径都依次递增，只不过因小族所处的区域有主族和副族的不同，元素所居的周期有长和短之分，递增的幅度有所差异。

在主族区域，各小族元素原子半径的变化比较规律，短周期中上下两个元素之间，原子半径递增的幅度都比较大，s 区元素平均约为 38pm，p 区元素平均约为 35pm；长周期中上下两个元素之间，原子半径递增的幅度都比较小，s 区元素平均约为 12pm，p 区元素平均约为 11pm。

在副族区域，各小族元素虽然没有长短周期之分，但自上而下对应于 4～7 周期，却有 1～4 个过渡系（一般情况都是指前三个过渡系）之别。原子半径的递增幅度，第一过渡系元素到第二过渡系元素，平均约为 14.6pm；第三过渡系元素到第四过渡系元素，平均约为 17pm。二者的递增幅度，都介于主族的长短周期元素之间。可是同一小族中的第二过渡系元素到第三过渡系元素，由于“镧系收缩”效应，原子半径的递增变得反常而又复杂：最多者只有 2pm，最少者则为 −6pm！还有 3 个上下相等者（见表 6-1）。

所谓“镧系收缩”包括两层意思。第一是指镧系元素都属于第六周期ⅢB 族成员，虽然按照一般规律，同一个小族的元素从上到下，原子半径都应该逐渐增大；可是镧系成员却跟同周期元素相似，是在外能级组不变的情况下，每增加一个元素只是在同一个 4f 亚层上增加一个电子，而且 4f 亚层电子排布得非常分散，对核电荷的屏蔽作用很小，所以原子半径不但没有增加，反而缩小了。第二是指在ⅢB 族中，第一过渡系元素的钪和第二过渡系元素的钇，它们与同周期ⅡA 族元素钙和锶之间的原子半径之差，就跟同一过渡系中的相邻元

表 6-1　各种元素的原子半径/pm

周期＼族	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 Ⅷ	9 ⅧB	10 Ⅷ	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1									1 H 氢 37.1									2 He 氦 122.0
2	3 Li 锂 123.0	4 Be 铍 90.0											5 B 硼 82.0	6 C 碳 77.0	7 N 氮 70.0	8 O 氧 66.0	9 F 氟 64.0	10 Ne 氖 160.0
3	11 Na 钠 153.7	12 Mg 镁 136.0											13 Al 铝 118.0	14 Si 硅 118.0	15 P 磷 110.0	16 S 硫 102.0	17 Cl 氯 99.0	18 Ar 氩 184.0
4	19 K 钾 203.0	20 Ca 钙 174.0	21 Sc 钪 144.0	22 Ti 钛 132.0	23 V 钒 122.0	24 Cr 铬 118.0	25 Mn 锰 117.0	26 Fe 铁 117.0	27 Co 钴 116.0	28 Ni 镍 115.0	29 Cu 铜 117.0	30 Zn 锌 125.0	31 Ga 镓 126.0	32 Ge 锗 122.0	33 As 砷 120.0	34 Se 硒 117.0	35 Br 溴 114.0	36 Kr 氪 196.0
5	37 Rb 铷 216.0	38 Sr 锶 191.0	39 Y 钇 162.0	40 Zr 锆 145.0	41 Nb 铌 134.0	42 Mo 钼 130.0	43 Tc 锝 127.0	44 Ru 钌 125.0	45 Rh 铑 125.0	46 Pd 钯 128.0	47 Ag 银 134.0	48 Cd 镉 148.0	49 In 铟 144.0	50 Sn 锡 141.0	51 Sb 锑 140.0	52 Te 碲 135.0	53 I 碘 133.0	54 Xe 氙 209.0
6	55 Cs 铯 235.0	56 Ba 钡 198.0	★镧系 71 Lu 镥 156.0	72 Hf 铪 144.0	73 Ta 钽 134.0	74 W 钨 130.0	75 Re 铼 128.0	76 Os 锇 126.0	77 Ir 铱 127.0	78 Pt 铂 130.0	79 Au 金 134.0	80 Hg 汞 149.0	81 Ti 铊 148.0	82 Pb 铅 154.0	83 Bi 铋 152.0	84 Po 钋 164.0	85 At 砹 145.0	86 Rn 氡 220.0
7	87 Fr 钫 —	88 Ra 镭 220.0	☆锕系 103 Lr 铹 171.0	104 Rf 𬬻 166.0	105 Db 𬭊 153.0	106 Sg 𬭳 147.0	107 Bn 𬭛 145.0	108 Hs 𬭶 143.0	109 Mt 鿏 144.0	110 Ds 𫟼 146.0	111 Rg 𬬭 152.0	112 Uub 160.0	113 Uut —	114 Uuq —	115 Uup —	116 Uun —		118 Uuo —

★镧系	57 La 镧 169.0	58 Ce 铈 165.0	59 Pr 镨 165.0	60 Nd 钕 164.0	61 Pm 钷 163.0	62 Sm 钐 162.0	63 Eu 铕 185.0	64 Gd 钆 161.0	65 Tb 铽 159.0	66 Dy 镝 159.0	67 Ho 钬 158.0	68 Er 铒 157.0	69 Tm 铥 156.0	70 Yb 镱 194.0
☆锕系	89 Ac 锕 187.8	90 Th 钍 179.8	91 Pa 镤 160.6	92 U 铀 138.5	93 Np 镎 131.0	94 Pu 钚 151.0	95 Am 镅 184.0	96 Cm 锔 174.0	97 Bk 锫 170.0	98 Cf 锎 169.0	99 Es 锿	100 Fm 镄	101 Md 钔	102 No 锘

注：ⅧA 族元素为范德华半径；锕以后元素因未测出共价半径；全为理论半径；其余元素皆为共价半径。

素一样，都是原子序数差 1 的两个元素之间的原子半径之差，平均差值仅 29.5pm；而镥与同周期ⅡA 族元素钡之间的原子半径之差，则是中间相隔了 14 个镧系元素的原子半径之差，差值高达 42pm。虽然第三过渡系相邻元素之间的原子半径，也像第一、第二过渡系相邻元素之间一样——随着原子序数的递增而正常地减小，但因镥元素一开始的基数很低，所以它们比起同族中的第五周期元素来，便出现了原子半径增加很小，或是完全相等，甚至反而变小的"镧系收缩"效应。

锕系元素同样也有类似于镧系元素的"锕系收缩"，而且收缩的幅度更大——第 7 周期ⅢB 族元素铹的原子半径，比同周期ⅡA 族元素镭小 49pm。可是锕系收缩却没有造成类似于"镧系收缩效应"那样的结果。因为在 d 区，第 6 周期元素与第 5 周期元素外能级组的电子构型有很大的不同，前者比后者整整多了一个填满 14 个电子的 $(n-2)$f 亚层；而第 7 周期元素与第 6 周期元素的外能级组电子构型则完全相同。它也是具备一个填满 14 个电子的 $(n-2)$f 亚层，只有 n 值的大小差异。所以在 d 区各小族中的原子半径，第 5 周期元素比第 4 周期元素都是比较正常地增大，第 7 周期元素比第 6 周期元素也是比较正常地增大，只有第 6 周期元素比第 5 周期元素才出现增大很少，甚至变小的反常现象。

6.3 电离能在周期表中的变化规律

6.3.1 电离能和化学性质

电离能又叫电离势能，是指元素一个孤立的气态原子，在基态时移去一个最边远的价电子成为气态一价正离子过程中，为克服核电荷对此电子的引力所消耗的能量，称为第一电离能，再相继移去第二个、第三个……电子所需要消耗的能量，依次称为第二电离能、第三电离能乃至第八电离能，都定为正值。单位为千焦每摩尔（$kJ \cdot mol^{-1}$）。元素的气态原子失去的电子距离原子核越近，该电子受核电荷的引力越大，需要消耗的电离能越多；反之，失去的电子距离原子核越远，该电子受核电荷的引力越小，需要消耗的电离能越少。因此，第一电离能小于第二电离能，第二电离能小于第三电离能……依次类推。对某一元素来说，它能失去多少个电子，电离能就有多少个，但在一般情况下谈及某元素的化学性质时，通常只用第一电离能做代表。虽然常温下气态元素较少，但在等于或大于沸点温度时，无论固态元素还是液态元素都可以汽化，所以各种元素都有自己的电离能。

一个原子电离能的大小，与其有效核电荷的强弱成正比，与所在外能级组序号的大小成反比：原子的有效核电荷越强，所在的外能级组序号越小，电离能越大；原子的有效核电荷越弱，所在的外能级组序号越大，电离能越小。电离能越

大，原子失去电子越困难，非金属元素的非金属性越强，金属元素的金属性越弱；电离能越小，原子失去电子越容易，金属元素的金属性越强，非金属元素的非金属性越弱。“比如ⅦA族中的非金属元素，电离能由下至上依次增大，失去价电子的金属性便依次变弱，保持价电子的非金属性则依次增强；6周期金属元素从镥到金，电离能由左至右依次增强，失去电子的金属性依次变弱，保持价电子的非金属性则依次增强。又如ⅡA族金属元素，电离能从上到下依次变弱，失去价电子的金属性便依次增强，保持价电子的非金属性则依次变弱；3周期中的硅、磷、硫、氯4个非金属元素，电离能从右至左依次变弱，失去价电子的金属性便依次增强，保持价电子的非金属性则依次变弱。”

6.3.2 电离能的变化规律

（1）电离能在同周期元素中的变化

在同一周期中从左到右随着原子序数的递增，核电荷增多，一般情况下，电离能都随之增大，到稀有气体增加到最大值。不过，在主族元素区段增加的幅度大，在副族元素区段增加的幅度小，而且即使在同一个主副族区段内，也不是每一个族的增加幅度都大体一致；更不是一律都是增加，而是出现了几处猛升或陡降的起伏：当遇到所有亚层全满或者一个亚层全满、一个亚层半满这些价层电子的稳定结构，电离能增加的幅度多数都高出一般价层电子构型许多。不仅价层电子全满的ⅡB族、ⅡA族和ⅧA族元素全部如此，就连一个亚层全满、一个亚层全空的钯也是如此。不过，一个亚层全满、一个亚层半满的ⅤA族只是多数元素如此，ⅠB族元素的电离能三个增加、一个减小，ⅦB族元素的电离能则是一半在增加，一半在减少。而在外能级组中又开始增建一个np亚层的ⅢA族，电离能则陡然下降了许多。但是，在外能级组中同时又开始增建一个（$n-1$）d亚层的ⅢB族和开始增建一个（$n-2$）f亚层的镧、锕两元素，它们仍然从左至右正常的递增而均无减少。这是因为新增np亚层电子，比起最先填入的ns亚层电子离核更远，核电荷对其电磁引力更小，所以电离能变小；而新增的（$n-1$）d亚层电子和（$n-2$）f亚层电子，比起最先填入的ns亚层电子离核更近，核电荷对其电磁引力更大，所以它们的电离能只增不减。

（2）电离能在同族元素中的变化

在同一小族中从上到下，随着外能级组的增加，主族元素的电离能一般是随着有效核电荷的增幅变小和外能级组序号的增大而逐渐变小，只有钫、镭、铊、铅4个元素例外。副族元素的电离能变化很不规律，在现今IUPAC统一划分的d区10个小族中，3～6四族是先变大后变小，11、12两个族是先变小后变大，7、8、9三族是连续的大小变化，只有10这一族是逐渐变大。次副族上下两个相对的元素，也是变大者多，变小者少。见表6-2。

表6-2 各种元素的第一电离能/kJ·mol^{-1}

族 周期	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 Ⅷ B	9 Ⅷ B	10 Ⅷ B	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1									1 H 氢 1310									2 He 氦 2371
2	3 Li 锂 519	4 Be 铍 900											5 B 硼 800	6 C 碳 1086	7 N 氮 1402	8 O 氧 1314	9 F 氟 1680	10 Ne 氖 2080
3	11 Na 钠 494	12 Mg 镁 737											13 Al 铝 578	14 Si 硅 787	15 P 磷 1012	16 S 硫 1000	17 Cl 氯 1251	18 Ar 氩 1520
4	19 K 钾 418	20 Ca 钙 590	21 Sc 钪 632	22 Ti 钛 659	23 V 钒 649	24 Cr 铬 653	25 Mn 锰 717	26 Fe 铁 762	27 Co 钴 758	28 Ni 镍 737	29 Cu 铜 745	30 Zn 锌 907	31 Ga 镓 579	32 Ge 锗 762	33 As 砷 944	34 Se 硒 941	35 Br 溴 1140	36 Kr 氪 1350
5	37 Rb 铷 402	38 Sr 锶 549	39 Y 钇 636	40 Zr 锆 660	41 Nb 铌 658	42 Mo 钼 685	43 Tc 锝 702	44 Ru 钌 711	45 Rh 铑 720	46 Pd 钯 804	47 Ag 银 732	48 Cd 镉 867	49 In 铟 558	50 Sn 锡 707	51 Sb 锑 833	52 Te 碲 870	53 I 碘 1010	54 Xe 氙 1170
6	55 Cs 铯 376	56 Ba 钡 502	★镧系 71 Lu 镥 523	72 Hf 铪 654	73 Ta 钽 728	74 W 钨 770	75 Re 铼 762	76 Os 锇 840	77 Ir 铱 884	78 Pt 铂 866	79 Au 金 890	80 Hg 汞 1007	81 Ti 铊 589	82 Pb 铅 716	83 Bi 铋 703	84 Po 钋 812	85 At 砹 950	86 Rn 氡 1040
7	87 Fr 钫 381	88 Ra 镭 510	☆锕系 103 Lr 铹 —	104 Rf 𬬻 490	105 Db 𬭊 596	106 Sg 𬭳 682	107 Bn 𬭛 625	108 Hs 𬭶 711	109 Mt 鿏 790	110 Ds 𫟼 903	111 Rg 𬬭 990	112 Uub 1067	113 Uut —	114 Uuq —	115 Uup —	116 Uun —		118 Uuo —

★镧系	57 La 镧 540	58 Ce 铈 665	59 Pr 镨 556	60 Nd 钕 607	61 Pm 钷 556	62 Sm 钐 540	63 Eu 铕 548	64 Gd 钆 594	65 Tb 铽 648	66 Dy 镝 657	67 Ho 钬 574	68 Er 铒 581	69 Tm 铥 589	70 Yb 镱 598
☆锕系	89 Ac 锕 669	90 Th 钍 674	91 Pa 镤 —	92 U 铀 385	93 Np 镎 —	94 Pu 钚 560	95 Am 镅 579	96 Cm 锔 —	97 Bk 锫 —	98 Cf 锎 —	99 Es 锿 —	100 Fm 镄 —	101 Md 钔 —	102 No 锘 —

6.4 电子亲和能在周期表中的变化规律

6.4.1 电子亲和能和化学性质

电子亲和能又叫电子亲和力，是指元素一个孤立的气态原子，在基态时获得一个电子成为气态一价负离子过程中释放出来的能量，为正值；如果必须输入能量才能获得一个电子，那输入进去的能量就为负值。单位都是千焦每摩尔（kJ/mol）。对某一元素来说，它能获得多少个电子，电子亲和能就有多少个，但在一般情况下，谈及元素的化学性质时，通常只用第一电子亲和能，即一个基态的气态原子得到第一个电子成为一价负离子时，放出或输入的能量值。虽然常温下的气态元素很少，但在大于或等于沸点温度时，无论固态元素还是液态元素都可以汽化，只不过有些金属元素的电子亲和能很难测定，所以这项内容在周期表中缺席者最多。电子亲和能的数值大小，主要是用来衡量非金属元素活泼性的一种量度；但也在某种程度上，对金属元素是否能获得电子和获得电子能力的大小，也有一定的判断作用，因为它反映的是一切气态原子在基态时得到电子的难易程度。一般情况下，非金属元素的电子亲和能越大，越容易得到电子，非金属性越强，化学性质越活泼；电子亲和能越小，越难以得到电子，非金属性越弱，但因它们大多数还可以失去电子，化学性质不一定不活泼。比如 3 周期ⅤA 族至ⅦA 族的硅、磷、硫、氯 4 元素，它们的电子亲和能从左到右依次递增，获得价电子的能力一个比一个大，非金属性越来越强，化学性质越来越活泼；ⅦA 族元素中的氯、溴、碘、砹 4 元素，电子亲和能从上到下依次递减，获得电子的能力一个不如一个，非金属性渐弱，虽然金属性渐强，失去电子的能力一个强似一个，但化学性质的活泼程度递减。值得提出的是，非金属元素中出现了氮、氧、氟 3 个特殊的成员。本来电子亲和能与非金属性和电负性在内涵和外延上都有相似之处，而ⅤA 族中非金属性最强的元素氮，电负性值之大在所有元素中排名第四，它的电子亲和能却小于ⅧA 族以外的所有非金属元素和绝大部分金属元素；氧的非金属性在ⅥA 族元素中最强，电负性值在所有元素中排名第二，电子亲和能却小于本族其余成员和ⅦA 族的全部元素；氟在全周期表中，无论是非金属性还是电负性都独占鳌头，电子亲和能却在卤素族中屈居其余所有成员之后。金属元素电子亲和能代数值越大，越不容易失去电子，金属性越弱，化学性质越不活泼；电子亲和能代数值越小，越容易失去电子，金属性越强，化学性质越活泼。比如ⅠB 族元素的电子亲和能，从上到下依次递增，而且金的增幅很大，它们失去电子的能力便一个比一个困难，化学性质越往下越不活泼，故自古以来中国就有‘真金不怕火炼’之说；ⅠA 族元素的电子亲和能，从上到下依次递减，它们失去价电子的能力便一个比一个容易，化学性质也越往下越活泼。

6.4.2 电子亲和能的变化规律

(1) 电子亲和能在同周期元素中的变化

在同一周期中，从左至右，随着原子序数的递增和原子半径的缩小，电子亲和能的正值总趋势是逐渐变大，不过中间出现多次跌宕起伏，到ⅦA族增大到最大值。负值变化虽然是长距离跳跃式，但其代数值仍然是逐渐变大的趋势。而且，无论是正值增大过程中出现的突然变小，还是出现负值，也有一定的规律：即正值出现变小者都是那些价层电子构型一个亚层全满、一个亚层半满而原子半径却依然在变小的ⅦB族和ⅤA族元素；不过，ⅠB族元素的价层电子构型，虽然也是一个亚层全满、一个亚层半满，但其原子半径不是按正常规律缩小，而是反常的增大，电子亲和能的正值也没有变小而是增大。电子亲和能三次出现负值的价层电子构型，都是那些所有亚层全满的ⅡA族、ⅡB族和ⅧA族元素，它们都必须输入能量才能获得电子，但它们的原子半径却是ⅡA族正常的缩小，ⅡB族和ⅧA族都反常的增大。

(2) 电子亲和能在同族元素中的变化

在同一族中，从上到下，随着电子层的增加和原子半径的增大，电子亲和能的总趋势是逐渐变小，但规律性较差。其中ⅢA族和ⅥB族为跳跃式，ⅠB族、ⅤA族和ⅥA族甚至完全相反。尤其是ⅦA族打头、电负性最大的元素氟，它的电子亲和能反而比同族元素氯和溴还小。见表6-3。

6.5 电负性在周期表中的变化规律

6.5.1 电负性和化学性质

电负性概念是美国化学家鲍林（L. C. Pauling，1901—1994）在1932年首先提出来的，它既与非金属性相似，又跟电子亲和能接近，但它也跟电子亲和能有明显的不同，它不是一个游离的孤立气态原子表现出来的性质，而是各种元素的原子形成分子时，对其他原子的成键电子吸引力相对大小的量度。即元素的原子在化学反应中，得到电子成为负离子或靠近共用电子对使其带上负电性的一种化学性质。不过，电负性的大小没有单位名称，当时鲍林只是根据热力学数据，首先把周期表中的第一个金属元素锂的电负性定为1.0，把最活泼的非金属氟的电负性定为4.0。然后根据其余元素的原子在化合物分子中吸引价电子能力的大小，又分别推算出各自的电负性大小。这就是有名的“鲍林标度”。后来，又出现了马利肯（Mallikwn）、桑德逊（Sanderson）和埃伦（Allen）等20来家制定的电负性标度。可是由于电负性是一种定性概念，不同的作者选择标准不同，计算方法有别，得到的电负性数据也不一样。不过，它们在周期表上表现出来的规

表6-3　各种元素的第一电子亲和能/kJ·mol^{-1}

族 / 周期	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 Ⅷ B	9 Ⅷ B	10 Ⅷ B	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1									1 H 氢 72.375									2 He 氦 −21.23
2	3 Li 锂 59.83	4 Be 铍 −241.25											5 B 硼 23.16	6 C 碳 122.555	7 N 氮 0.00	8 O 氧 141.855	9 F 氟 322.31	10 Ne 氖 −28.95
3	11 Na 钠 53.075	12 Mg 镁 −231.6											13 Al 铝 46.00	14 Si 硅 119.66	15 P 磷 74.375	16 S 硫 200.72	17 Cl 氯 348.365	18 Ar 氩 −34.74
4	19 K 钾 48.25	20 Ca 钙 −156.33	21 Sc 钪 —	22 Ti 钛 37.7	23 V 钒 90.4	24 Cr 铬 63.0	25 Mn 锰 —	26 Fe 铁 56.2	27 Co 钴 90.3	28 Ni 镍 123.1	29 Cu 铜 123.52	30 Zn 锌 −87.0	31 Ga 镓 35.705	32 Ge 锗 115.8	33 As 砷 77.2	34 Se 硒 194.93	35 Br 溴 324.24	36 Kr 氪 −38.6
5	37 Rb 铷 47.285	38 Sr 锶 −119.66	39 Y 钇 —	40 Zr 锆 —	41 Nb 铌 —	42 Mo 钼 96.0	43 Tc 锝 —	44 Ru 钌 —	45 Rh 铑 —	46 Pd 钯 —	47 Ag 银 125.45	48 Cd 镉 −58.0	49 In 铟 33.775	50 Sn 锡 120.625	51 Sb 锑 101.325	52 Te 碲 190.1	53 I 碘 295.29	54 Xe 氙 −40.53
6	55 Cs 铯 45.355	56 Ba 钡 −52.11	★镧系 71 Lu 镥 —	72 Hf 铪 —	73 Ta 钽 80.0	74 W 钨 50.0	75 Re 铼 15.0	76 Os 锇 —	77 Ir 铱 —	78 Pt 铂 205.3	79 Au 金 222.915	80 Hg 汞 —	81 Ti 铊 48.25	82 Pb 铅 101.325	83 Bi 铋 101.325	84 Po 钋 176.0	85 At 砹 270.0	86 Rn 氡 −40.53
7	87 Fr 钫 44.0	88 Ra 镭 —	☆锕系 103 Lr 铹 —	104 Rf 𬬻 —	105 Db 𬭊 —	106 Sg 𬭳 —	107 Bn 𬭛 —	108 Hs 𬭶 —	109 Mt 鿏 —	110 Ds 𫟼 —	111 Rg 𬬭 —	112 Uub —	113 Uut —	114 Uuq —	115 Uup —	116 Uun —		118 Uuo —

★镧系	57 La 镧 —	58 Ce 铈 —	59 Pr 镨 —	60 Nd 钕 —	61 Pm 钷 —	62 Sm 钐 —	63 Eu 铕 —	64 Gd 钆 —	65 Tb 铽 —	66 Dy 镝 —	67 Ho 钬 —	68 Er 铒 —	69 Tm 铥 —	70 Yb 镱 —
☆锕系	89 Ac 锕 —	90 Th 钍 —	91 Pa 镤 —	92 U 铀 —	93 Np 镎 —	94 Pu 钚 —	95 Am 镅 —	96 Cm 锔 —	97 Bk 锫 —	98 Cf 锎 —	99 Es 锿 —	100 Fm 镄 —	101 Md 钔 —	102 No 锘 —

律性却基本上是一致的。只有一处最大的不同：有些后来者不仅为ⅧA族也标上了电负性，而且电负性值比同周期元素中的卤素还大。

对于所有元素来说，一个原子的有效核电荷越大，原子半径越小，非金属性越强，对其他元素的价电子吸引力越大，越容易带上电负性；一个原子的有效核电荷越小，原子半径越大，非金属性越弱，对其他原子的价电子吸引力越小，越不易带上电负性。对于某一个元素来说，电负性的大小还与氧化态的稳定性强度成正比。哪种氧化态形成的化合物越稳定，其电负性就越大。周期表上虽然不少元素有多种氧化态，但标明的电负性数据，都是最稳定氧化态所具有的最大电负性值。比如铁在化合物中，有＋2价和＋3价两种最常见的氧化态。其中＋2价形成的化合物比较稳定，电负性为1.7；＋3价形成的化合物最稳定，电负性为1.8。所以铁在周期表上标明的电负性值就是1.8。

两种元素的电负性大小之差，可以用来判断它们在化学反应中形成化合物分子的键型（见表6-4），以及在分子中表现出来的极性。一般地讲，两种元素的电负性差值若小于1.7，在化学反应中容易形成共价键，生成极性共价化合物。其中电负性较大元素的原子靠近共用电子对，显负电性；电负性较小元素的原子远离共用电子对，显正电性。若两种元素的电负性差值很小或等于零，形成的共价键则为非极性共价键，生成的化合物为非极性化合物，二者均不显电性。比如非金属元素之间氧与磷化合，其中氧的电负性为3.5，磷的电负性为2.2，二者之差小于1.7，它们形成的三氧化二磷（P_2O_3）是极性共价化合物，氧原子靠近共用电子对，显负电性，磷原子远离共用电子对，显正电性。氢的电负性为2.1，硼的电负性为2.0，二者的差值很小，它们化合成的二硼烷（B_2H_6）或六硼烷（B_6H_{10}），都是用非极性共价键连接，生成的均为非极性化合物，氢和硼全不显电性。两种元素的电负性差值若大于1.7，在化学反应中容易形成离子键，生成离子化合物。其中电负性大的元素的原子得到电子，带负电荷；电负性小的元素的原子失去电子，带正电荷。比如氯的电负性为3.2，钠的电负性为0.9，二者的差值大于1.7，它们反应生成的氯化钠（NaCl）用离子键连接，是离子化合物，氯原子得到电子，带负电荷，钠原子失去电子，带正电荷。不过，电负性差值1.7只是一种参考值，不能作为判断所有化合物分子是离子键还是共价键的绝对标准。比如对氢元素来说，它与s区金属元素相比，电负性之差均小于1.7，但它与铍、镁以外元素形成的二元化合物，却全是离子型化合物；而氢与氟元素的电负性之差大于1.7，它俩形成的二元化合物，却是共价化合物。而且，即便是电负性最大的氟与电负性最小的铯或钫，二者生成的最典型的离子化合物，键的离子性也不是100%，而只是＞92%，另外还有＜8%的共价性。这是因为，决定一个化合物分子是离子键还是共价键的依据，不仅仅是电负性的大小，还受有效核电荷强弱和离子半径大小的制约。

表 6-4　元素电负性差值与两种键型的百分数

电负性差值	离子型百分数/%	共价型百分数/%	电负性差值	离子型百分数/%	共价型百分数/%
0.2	1	99	1.8	55	45
0.4	4	96	2.0	63	37
0.6	9	91	2.2	70	30
0.8	15	85	2.4	76	24
1.0	22	78	2.6	82	18
1.2	30	70	2.8	86	14
1.4	39	61	3.0	89	11
1.6	47	53	3.2	92	8

6.5.2　电负性的变化规律

(1) 电负性在同周期元素中的变化

在同周期元素中从左至右，随着原子序数的增加，有效核电荷增加，原子半径变小，电子亲和能和非金属性逐渐增强，电负性也逐渐增大。在主族的 s 区和 p 区都是如此，到卤素增加到各周期的最大值。在副族的 d 区，从ⅢB 族到ⅠB 族也基本如此，只是到了ⅡB 族由于原子半径增大、电子亲和能变成负值而普遍降下来。在 f 区元素中，镧系元素虽然起伏较多，但起伏不大，而锕系元素虽然有大的起伏，但很快就降下来趋于恒定状态。

当初，鲍林认为稀有气体是价层电子无以复加的全满型稳定结构，所以唯独没有给出该族的电负性值。后来有些化学家认为稀有气体的核电荷最大，它们就应该有最大的电负性，而且唯其如此，才能完全符合随着核电荷的增加电负性依次增大的规律。于是便给全部稀有气体都补上了皆居本周期元素之冠的电负性值。

可是，从另外一个角度讲，稀有气体全是价层电子满员的元素，它们没有理由、也无此能力在化学反应中还要从其他原子上得到电子。从实际上看，稀有气体的原子半径很大，电子亲和能均呈负值；而且，在重稀有气体已有的化合物中，既没有发现它们的原子具有获得其他原子价电子的能力，也没发现它们有靠近共用电子对的能力，现在知道的氧化态皆为正值。因此，即便是稀有气体元素全都具有电负性，也不会都为本周期元素电负性的最大值，而应该是最小值。

(2) 电负性在同族元素中的变化

在同族元素中从上至下，随着外能级组逐渐增多，有效核电荷变小，原子半径逐渐增大，电子亲和能和非金属性逐渐变弱，电负性也逐渐变小。s 区和 p 区各族，由于它们的价层电子成员都属于最外主层，电负性逐渐变小表现得比较规律，只有硼族的长周期元素和碳族的铅 4 个成员例外。d 区各族和 f 区的镧、锕二系，由于它们的价层电子成员既有最外主层电子（钯是唯一的例外），又有次外主层和外数第三主层的电子，而且又受“镧系收缩”的影响，所以电负性大小的变化均表现得不太规律：ⅢB 族至ⅤB 族元素，绝大多数递减，个别没减者也

未增加；ⅦB族至ⅡB族元素，都是一律递增，而且比p区的例外者增加的幅度大；只有ⅥB族元素，呈两头小中间大的枣核形。f区镧、锕二系上下对应的14对元素，除打头的一对上下相等外，其余各对都是随原子序数的递增而增加，只不过增加的幅度多数比d区小，少数比d区大。详见表6-5。

6.6 标准电极势在周期表中的变化规律

6.6.1 电极势和化学性质

电极势是电极电势的简称，又称电极电位，它反映的是电极与溶液接触时产生的电势差。它是由作为电极的金属单质与电解质发生反应引起的。在电磁学上叫电压，单位为伏特，用符号“V”表示。

电极电势有还原电势和氧化电势之分。还原电势反映氧化型物质得到电子被还原的趋势，氧化电势反映还原型物质失去电子被氧化的趋势。虽然表示这两种趋势大小的数值相同，正负号也一样，但对于氧化型物质和还原型物质来说，表示的意义不同。

电极电势的绝对值很难直接测定。1953年，国际纯粹化学和应用化学联合会规定，把氢的电极电势定为零，以此为标准测定的其他物质的电极电势，都称为标准电极势。而且，由于通常情况下都是采用还原电势，所以，如无注明，标准电极势一般都是指还原电势，有时干脆就把标准电极势直接标成还原电势或还原电位。

标准电极势是一种物理量，但却反映化学性质。从它的大小，既可以看出氧化剂的强弱，又可以看出还原剂的强弱。对于非金属元素来说，标准电极势的大小，与得到电子的能力成正比，与失去电子的能力成反比。即标准电极势越大，越容易得到电子，越不易失去电子，氧化性越强，还原性越弱；标准电极势越小，越容易失去电子，越不易得到电子，还原性越强，氧化性越弱。比如氯和氧的标准电极势较大，都容易得到电子，皆不易失去电子，氧化性都强，还原性皆弱；碘和碲的标准电极势较小，相对于氯和氧，都容易失去电子，皆不易得到电子，还原性较强，氧化性较差。

对于金属元素来说，标准电极势的大小，主要与失去电子的难易相对应。即标准电极势越大，失去电子越困难，还原性越弱，化学性质越不活泼；标准电极势越小，失去电子越容易，还原性越强，化学性质越活泼。比如金和铅的标准电极势比较大，失去电子比较困难，还原性弱，化学性质不活泼；钠和钾的标准电极势很小，失去电子很容易，还原性很强，化学性质很活泼。只有那些能形成金属间化合物而且电负性较大的金属元素，或可参与形成配位化合物，而且中心离子为负值的金属元素，还与得到电子的难易成正比。比如铁的标准电极势为

表6-5 各种元素的电负性

族 周期	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 Ⅷ B	9 Ⅷ B	10 Ⅷ B	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1									1 H 氢 2.1									2 He 氦 —
2	3 Li 锂 1.0	4 Be 铍 1.5											5 B 硼 2.0	6 C 碳 2.5	7 N 氮 3.0	8 O 氧 3.5	9 F 氟 4.0	10 Ne 氖 —
3	11 Na 钠 0.9	12 Mg 镁 1.3											13 Al 铝 1.6	14 Si 硅 1.9	15 P 磷 2.2	16 S 硫 2.6	17 Cl 氯 3.2	18 Ar 氩 —
4	19 K 钾 0.8	20 Ca 钙 1.0	21 Sc 钪 1.3	22 Ti 钛 1.5	23 V 钒 1.6	24 Cr 铬 1.6	25 Mn 锰 1.5	26 Fe 铁 1.8	27 Co 钴 1.8	28 Ni 镍 1.8	29 Cu 铜 1.9	30 Zn 锌 1.6	31 Ga 镓 1.7	32 Ge 锗 1.9	33 As 砷 2.1	34 Se 硒 2.5	35 Br 溴 2.9	36 Kr 氪 —
5	37 Rb 铷 0.8	38 Sr 锶 1.0	39 Y 钇 1.2	40 Zr 锆 1.4	41 Nb 铌 1.6	42 Mo 钼 1.8	43 Tc 锝 1.9	44 Ru 钌 2.2	45 Rh 铑 2.2	46 Pd 钯 2.2	47 Ag 银 1.9	48 Cd 镉 1.7	49 In 铟 1.8	50 Sn 锡 1.8	51 Sb 锑 2.0	52 Te 碲 2.1	53 I 碘 2.6	54 Xe 氙 —
6	55 Cs 铯 0.7	56 Ba 钡 0.9	★镧系 71 Lu 镥 1.2	72 Hf 铪 1.3	73 Ta 钽 1.5	74 W 钨 1.7	75 Re 铼 1.9	76 Os 锇 2.2	77 Ir 铱 2.2	78 Pt 铂 2.2	79 Au 金 2.4	80 Hg 汞 1.9	81 Tl 铊 1.8	82 Pb 铅 1.9	83 Bi 铋 1.9	84 Po 钋 2.0	85 At 砹 2.2	86 Rn 氡 —
7	87 Fr 钫 0.7	88 Ra 镭 0.9	☆锕系 103 Lr 铹 —	104 Rf 𬬻 —	105 Db 𬭊 —	106 Sg 𬭳 —	107 Bn 𬭛 —	108 Hs 𬭶 —	109 Mt 鿏 —	110 Ds 𫟼 —	111 Rg 𬬭 —	112 Uub —	113 Uut —	114 Uuq —	115 Uup —	116 Uun —		118 Uuo —

★镧系	57 La 镧 1.1	58 Ce 铈 1.1	59 Pr 镨 1.1	60 Nd 钕 1.2	61 Pm 钷 1.2	62 Sm 钐 1.2	63 Eu 铕 1.1	64 Gd 钆 1.1	65 Tb 铽 1.2	66 Dy 镝 1.1	67 Ho 钬 1.2	68 Er 铒 1.2	69 Tm 铥 1.2	70 Yb 镱 1.1
☆锕系	89 Ac 锕 1.1	90 Th 钍 1.3	91 Pa 镤 1.5	92 U 铀 1.7	93 Np 镎 1.4	94 Pu 钚 1.3	95 Am 镅 1.3	96 Cm 锔 1.3	97 Bk 锫 1.3	98 Cf 锎 1.3	99 Es 锿 1.3	100 Fm 镄 1.3	101 Md 钔 1.3	102 No 锘 1.3

0.771V，锰的标准电极势为 1.330V，当它们分别作为配合物的中心离子时，锰就比铁获得电子的能力强。

另外，标准电极势还可以判断氧化还原反应进行的方向和程度。颇有名气的电化序，锂、钾、钙、钠、镁、铝、锌、铁、锡、铅、氢、铜、汞、银、铂、金这一排列顺序，就是常见金属和氢基本上按其标准电极势由低到高排成的序列。在化学反应中，位于氢前的金属元素，能从酸中置换出氢；位于氢后的金属元素，则不能从酸中置换出氢。而且，电极势小的金属单质，能把比其电极势大的金属单质从它们的化合物中置换出来；而电极势大的金属单质，则不能把比其电极势小的金属单质，从它们的化合物中置换出来。

6.6.2 标准电极势的变化规律

标准电极势的变化规律性不太强，但也可看出一种大致的趋势。在同周期元素中，从左至右，随着原子序数的增大，代数值一般是逐渐增大，即都从负值最大者开始，然后渐小，继之转变为较小的正值，逐渐变大。不过，只有短周期元素是到卤素增加到最大值，而在长周期元素中，不但最大值未出现在卤素（1～3 过渡系分别为钴、铑、金），而且每周期还有不少的起伏，只是镧系中的 14 种元素代数值都是连续地增大，连一个例外情况都没有出现。

标准电极势在同族中的规律，一般都是从上到下代数值逐渐变小，但 d 区 8、9 两个小族的代数值是先变小、后变大，10、11、12 三个小族的代数值是逐渐变大，而 p 区硼、碳两族的代数值只有短周期元素是变小，而长周期元素全是变大。见表 6-6。

6.7 氧化性和还原性在周期表中的变化规律

6.7.1 氧化性和还原性及其对应的元素

氧化性和还原性是一对相反的化学概念，对于单质来说，它们分别反映元素的原子在化学反应中怎样被氧化或如何被还原。它们既决定于元素原子的价层电子构型，又跟原子半径、电离能、电负性、金属性和非金属性都有一定关系。

氧化性是指一些物质的原子在化学反应中，能够得到电子或使共用电子对靠近自己，从而使化合价降低，自身被还原的一种化学性质。这些物质的原子在化学反应中，得到电子越容易或使共用电子对靠近自己的趋向越强，氧化性也越强；反之，氧化性越弱。

具有氧化性的单质绝大多数都是非金属元素，在周期表上，除氢以外，都处于 p 区金属和非金属分界线以上位置。它们全是那些价层电子距离满员很近或较近、原子半径很小或较小的非金属元素。它们都有急于获得 1～4 个电子的

表 6-6　各种元素的标准电极势/V

族 周期	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8	9 Ⅷ B	10	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1									1 H 氢 0.000									2 He 氦 —
2	3 Li 锂 −3.045	4 Be 铍 −1.847											5 B 硼 −0.370	6 C 碳 −0.200	7 N 氮 0.960	8 O 氧 1.229	9 F 氟 2.870	10 Ne 氖 —
3	11 Na 钠 −2.714	12 Mg 镁 −2.363											13 Al 铝 −1.662	14 Si 硅 −1.240	15 P 磷 −0.276	16 S 硫 −0.930	17 Cl 氯 1.358	18 Ar 氩 —
4	19 K 钾 −2.925	20 Ca 钙 −2.866	21 Sc 钪 −2.077	22 Ti 钛 −0.860	23 V 钒 1.031	24 Cr 铬 1.330	25 Mn 锰 1.510	26 Fe 铁 0.771	27 Co 钴 1.808	28 Ni 镍 −0.250	29 Cu 铜 0.337	30 Zn 锌 −0.763	31 Ga 镓 −0.560	32 Ge 锗 −0.150	33 As 砷 0.560	34 Se 硒 0.740	35 Br 溴 1.087	36 Kr 氪 —
5	37 Rb 铷 −2.925	38 Sr 锶 −2.898	39 Y 钇 −2.372	40 Zr 锆 −1.529	41 Nb 铌 −0.640	42 Mo 钼 0.700	43 Tc 锝 0.738	44 Ru 钌 0.790	45 Rh 铑 1.400	46 Pd 钯 0.987	47 Ag 银 0.799	48 Cd 镉 −0.403	49 In 铟 −0.343	50 Sn 锡 0.151	51 Sb 锑 0.750	52 Te 碲 0.892	53 I 碘 0.536	54 Xe 氙 —
6	55 Cs 铯 −2.923	56 Ba 钡 −2.906	★镧系 71 Lu 镥 −2.255	72 Hf 铪 −1.700	73 Ta 钽 −0.812	74 W 钨 −0.290	75 Re 铼 0.362	76 Os 锇 0.850	77 Ir 铱 0.770	78 Pt 铂 1.200	79 Au 金 1.498	80 Hg 汞 0.654	81 Tl 铊 1.250	82 Pb 铅 1.455	83 Bi 铋 0.320	84 Po 钋 0.775	85 At 砹 0.500	86 Rn 氡 —
7	87 Fr 钫 —	88 Ra 镭 −2.916	☆锕系 103 Lr 铹 −1.90	104 Rf 铲 —	105 Db 钍 —	106 Sg 辖 —	107 Bh 铍 —	108 Hs 镙 —	109 Mt 鿏 —	110 Ds 鐽 —	111 Rg 轮 —	112 Uub —	113 Uut —	114 Uuq —	115 Uup —	116 Uun —		118 Uuo —

★镧系	57 La 镧 −2.522	58 Ce 铈 −2.483	59 Pr 镨 −2.462	60 Nd 钕 −2.431	61 Pm 钷 −2.423	62 Sm 钐 −2.414	63 Eu 铕 −2.407	64 Gd 钆 −2.397	65 Tb 铽 −2.391	66 Dy 镝 −2.355	67 Ho 钬 −2.319	68 Er 铒 −2.296	69 Tm 铥 −2.278	70 Yb 镱 −2.267
☆锕系	89 Ac 锕 −2.600	90 Th 钍 −1.899	91 Pa 镤 −1.000	92 U 铀 −0.607	93 Np 镎 −1.856	94 Pu 钚 −1.017	95 Am 镅 −2.320	96 Cm 锔 −2.290	97 Bk 锫 −1.680	98 Cf 锎 −2.280	99 Es 锿 −1.570	100 Fm 镄 −1.300	101 Md 钔 −0.120	102 No 锘 −1.480

强烈倾向，以便使自己成为像本周期稀有气体那样稳定的价层电子构型。这些元素在化学反应中自身被还原，同时使其他物质氧化。比如ⅦA族元素溴的价层电子构型为$4s^24p^5$，只差1个电子价层就满员，它的原子半径在本周期中最小，具有获得1个电子而使价层电子满员的强烈倾向，以便使自己成为像本周期稀有气体元素氪那样符合最外主层8电子规则的、全满的、最稳定型价层电子构型$4s^24p^6$；ⅤA族元素氮的价层电子构型为$2s^22p^3$，还需增加3个电子价层电子才能满员，它的原子半径在本周期较小，也具有获得3个电子而使价层电子满员的倾向，以便使自己成为像本周期稀有气体元素那样符合8电子规则的、全满的、最稳定型价层电子构型$2s^2p^6$。但是也有一些金属性较差，能参与形成金属间化合物，或能作为配合物中心离子的部分金属元素，也具有某种轻度的氧化性。

还原性是指一些物质的原子在化学反应中，价层电子被吸走或共用电子对远离自己，从而使化合价升高，自身被氧化的一种化学性质。这些物质的原子在化学反应中，电子被吸走得越容易或共用电子对离开自己越远，还原性越强；反之，还原性越弱。

具有还原性的单质大多数都是金属元素，在周期表上全处于s区、d区、f区和p区金属和非金属分界线以下位置。它们大多数是那些价层电子结构中，只有一、两个最外层电子的金属元素。在化学反应中，都有急于甩掉一至多个价层电子的强烈倾向，以便使自己的次外主层成为像前一周期稀有气体那样稳定的价层电子构型。而那些价层电子已经满员的长周期非金属元素和未满员的全部非金属元素（除氟以外），它们在与电负性比自己强的元素反应时，也有程度不同的还原性。都是自身被氧化，而使其他物质还原。比如ⅠA族元素钾的价层电子构型为$4s^1$，距离最外主层8电子的最稳定型价层电子构型差之甚远，电离能很小，具有甩掉这一个电子的强烈倾向，以便使自己成为像上周期稀有气体元素氩那样满员的、最稳定型价层电子构型$3s^23p^6$；f区6周期元素铈的价层电子构型为$4f^15d^16s^2$，虽然3个亚层上共有4个电子，但仍比最外主层的8电子稳定构型相差6个电子，电离能较小，也具有甩掉这4个电子的倾向，以便使自己成为像上周期稀有气体元素氙那样满员的、最稳定型价层电子构型$5s^25p^6$。不过，在那些价层电子未满员的非金属元素中，当两个元素发生化学反应时，使用的是用共用电子对组成的共价键，生成的都是共价化合物，彼此没有电子的得失，双方的价层电子最后都形成像各自所在周期稀有气体那样的最稳定构型。比如一个氢分子与一个硫原子化合为硫化氢（H_2S）时，硫用两个电子分别与每个氢原子中的各一个电子组成两个共用电子对，使氢成为像所在周期稀有气体元素氦那样的价层电子构型$1s^2$，使硫成为像所在周期稀有气体元素氩那样的价层子电构型$3s^23p^6$。

6.7.2 氧化性和还原性的变化规律

金属元素的全部单质表现出来的主要是还原性，其次是氧化性。变化总趋势为：在同一周期中从左至右，随着原子序数的递增，核电荷的增强，一般都是氧化性渐强、还原性渐弱；在同一小族中从上到下，随着外能级组的递增，核电荷的减弱，一般都是氧化性渐弱、还原性渐强。

非金属元素的单质分为多种类型：氟的氧化性最强，还原性最弱；氢、氙、氡的氧化性最弱、还原性较强；氦、氖、氩的氧化性和还原性都非常弱。其余非金属元素单质，虽然也有氧化性和还原性的强弱之分，但皆具有以下趋势：一般都是在同一周期中从左到右，随着原子序数的递增，核电荷的增强，氧化性渐强，还原性渐弱；在同一小族中从上到下，随着外能级组的增加，核电荷的减弱，氧化性渐弱，还原性渐强。

6.8 金属性和非金属性在周期表中的变化规律

6.8.1 金属性和非金属性及其对应的元素

金属性和非金属性在化学性质上与氧化性和还原性相似，也是一对完全相反的化学概念，它们都分别反映元素的原子在化学反应中容易失去电子或容易得到电子的倾向。不过，金属性和非金属性还包括一些物理性质上的内容。二者既决定于元素原子的价层电子构型，又跟原子半径、电负性、电离能、电子亲和能以及标准电极势都有一定关系。

金属性即金属元素通过单质表现出来的共同性质，在化学方面，主要是指元素的原子在化学反应中，容易失去价电子成为正离子（也叫阳离子）的一种化学性质。一般来说，元素原子的价层电子结构中最外主层电子越少，原子半径越大，电负性、电离能、电子亲和能和标准电极势越小，越容易失去电子，金属性就越强；而且，元素单质在化学反应中越容易置换出水或酸中的氢，它们的最高价（与族序数相同的氧化态）氧化物或代表性氧化物的水化物碱性越强，金属性也越强。比如ⅠA族5个稳定性金属元素，在其所处的同一周期中都是价层电子最少，电负性、电离能和标准电极势最低，原子半径之长周期元素最大，短周期元素次大；在本族中由上到下，从水和酸中置换出氢的本领渐大，氧化物的水化物碱性渐强，所以它们的金属性也是由上到下渐强。除了金属元素表现出不同程度的金属性，氦、氖、氩、氟以外的非金属元素，因为它们在与比自己电负性大的非金属元素相互作用中，虽然不能失去电子，却也可以使共用电子对偏离自己而显亚电性。同样具有一定的金属性。在物理性质上的金属性，主要是指元素单质在固态时呈金属晶体结构，并具有程度不同的延性、展性、传热性、导电性，

还具有金属光泽和光电效应。不过，全面具有这些物理性质上的金属性是金属元素的专利，任何一种非金属元素都不能如此。从而可知，全部金属元素和绝大部分非金属元素都具有化学性质上的金属性，但是，只有金属元素才全面具有物理性质上的金属性。

非金属性即非金属元素通过单质表现出来的共同性质，在化学方面，主要是指元素的原子在化学反应中，容易得到价电子成为负离子（也叫阴离子）的一种化学性质。一般来说，元素原子的价层电子结构中最外主层的电子越多（ⅧA 族元素除外），原子半径越小，电负性、电子亲和能越大，越容易得到电子，非金属性就越强；而且，元素单质在化学反应中，与氢化合成气态化合物越容易、越稳定，它们的最高价氧化物或代表性氧化物的水化物酸性越强，非金属性也越强。价层电子未满员的非金属元素，都程度不同地具有这种非金属性。但是，那些不能得到电子的稀有气体，则都不具有这种非金属性。比如ⅦA 族 4 个稳定性非金属元素，在其所处的同一周期中，都是最外主层上的价层电子次多，电离能次大，电负性和电子亲和能最大，原子半径最小（除氯次小），最容易得到电子成为负离子，与氢化合成气态化合物（仅氟化氢为液态化合物）最容易也最稳定，最高氧化物的水化物酸性最强，所以它们的非金属性也最强。5 个稳定性稀有气体元素在同一周期中，虽然最外主层的价层电子最多、电离能最大，但因电负性很小，电子亲和能为负值，在化学反应中均不能得到电子成为负离子，所以它们在化学性质上全不具有非金属性。在物理性质上的非金属性，基本上与金属性相反，主要是指元素单质在固态时，分别呈原子晶体、分子晶体及其过渡类型的晶体结构，而且绝大多数不具备延展性、传热性和导电性，也没有金属光泽和光电效应。稀有气体元素虽因不能得到电子而没有化学性质上的非金属性，但因它们不仅价层电子构型全属于非金属类型，而且还与大部分非金属元素一样，完全具有物理性质上的非金属性，所以仍然属于非金属元素。

6.8.2 金属性和非金属性的变化规律

金属性和非金属性在周期表中的变化总趋势为，同周期元素从左到右金属性逐渐变弱，非金属性逐渐变强；同族元素从上到下金属性逐渐增强，非金属性逐渐变弱。以致到了 p 区，便出现了一条金属元素与非金属元素阶梯形分界线，形成了一片非金属元素三角区。

以上是一种比较传统和十分粗放的说法，若严格按照定义详细地讲，还有不少特殊成员。比如非金属单质在化学反应中，氟因只得到电子仅有非金属性；氪、氙、氡因只能失去电子，仅有金属性；氦、氖、氩因既不能失去电子又不能得到电子，既无金属性又无非金属性。它们均无所谓变化。就是在金属单质中，能够形成配合物或金属间化合物，而又靠近共用电子对真正具有非金属性者，也都为数不多。

6.9 氧化态在周期表中的变化规律

6.9.1 氧化态与化合价的异同

氧化态又叫氧化数，是为了描述原子带电状态的变化而引入的一种化学概念。1970 年，国际纯粹化学和应用化学联合会为其下的定义是：氧化数为某种元素一个原子的形式电荷数，可表示某种元素的原子在化合物中的化合状态——氧化程度和还原程度。具体地讲：既指元素在离子化合物分子中的得失电子数，又指元素在极性共价化合物分子中共用电子对的偏移数，而且均有正负之分。某种元素在化合物分子中失去几个电子或远离几个电子对，氧化数就是正几；在化合物分子中得到几个电子或靠近几个电子对，氧化数就是负几。但是，在任何化合物分子中，无论电子的得失还是共用电子对的远离或靠近，都是完全对称的，所以，正负氧化数的代数和均等于零。比如二氟化钙（天然萤石，CaF_2）这种离子化合物，两种元素的每个原子在化合过程中，钙失去两个电子，氧化数为＋2，氟得到一个电子，氧化数为－1；三氢化氮（氨，NH_3）这种弱极性共价化合物，两种元素的每个原子在化合过程中，氢远离一个电子对，氧化数为＋1，氮靠近 3 个电子对，氧化数为－3，而且全都遵守电荷守恒定律，无论是二氟化钙还是氨，两种分子中正负氧化数的代数和皆等于零；在 CaF_2 中是 $(+2)+(-1)\times2=0$，在 NH_3 中是 $(-3)+(+1)\times3=0$。不过，各种元素的原子由于电子结构不同、价层的多少和价电子的多少不同，而且电负性大小各异，所以既不是每种元素只有一个氧化数，也不是每种元素只有正值或负值一种氧化数，而是有些元素具有两种氧化数和多个氧化数，有些元素仅有一种氧化数或一个氧化数，还有极少数元素没有任何氧化数。那些具有正氧化数的元素，表明其原子具有还原能力；那些具有负氧化数的元素，表明其原子具有氧化能力；那些既具有正氧化数又具有负氧化数的元素，表明其原子既具有还原能力又具有氧化能力；那些既没有正氧化数又没有负氧化数的元素，表明其原子既没有还原能力又没有氧化能力。比如镁只有＋2 一个正氧化数，在化学反应中只能失去电子，不能得到电子，仅具有还原能力；氟只有－1 一个负氧化数，在化学反应中只能得到电子，不能失去电子，仅具有氧化性；碳、氮、氧都既有正氧化数又有负氧化数，均既可失去电子又可得到电子，皆既具有还原性又具有氧化性；氦、氖、氩都既无正氧化数又无负氧化数，均既不能失去电子又不能得到电子，皆既无还原性又无氧化性。

氧化态与中学化学的化合价非常相似，但又不完全相同。首先是二者的定义有别。氧化态的定义已如本节第一段所述，化合价的定义则是化学键的一种表达形式。而一切分子都是通过不同的化学键组成的，化合价就是在一切分子中，原子之间或原子与基团之间形成的化学键数目。但在实质上，它在绝大多

数情况下仍跟氧化态一样，都是指元素的原子在分子中的化合状态，即得失电子数或共用电子对的偏移数，反映不同元素的原子间相互化合的能力和数量关系，也有正负之分；它跟氧化态的不同只是多了一种在非极性分子中共用的不向任何一方偏移的电子对数。不过，由于两者定义概念上的差别，又导致了下面的两种不同。

① 在无极性分子中，氧化数与化合价不同。这又分为两种情况。一是在各种元素的单质分子中，由于各原子均无电子的得失或共用电子对的偏移，氧化数一律为零；但因单质分子仍有或多或少地以共用电子对组成的共价键，所以除单原子分子的稀有气体外，都有一定数目的化合价。比如，氢分子的两个原子各拿出一个价电子组成一个共用电子对，形成单键，化合价为 1；氧分子的两个原子各拿出两个价电子组成两个共用电子对，形成双键，化合价为 2；氮分子的两个原子各拿出三个价电子组成三个共用电子对，形成三键，化合价为 3。二是在结构对称、电子分布也对称的共价化合物分子中，因为参与化合的各原子既无电子得失，也没有共用电子对的偏移，各组成元素的氧化数一律为零；但因各组成元素的原子仍然是由共用电子对组成的化学键连接在一起，故全具有一定的化合价。比如，在二氧化碳（CO_2）和甲烷（CH_4）分子中，各种参与元素的氧化数都是零；但在这两种化合物中，每一个氢原子都是各拿出一个电子组成共用电子对，每一个氧原子都是各拿出两个电子组成共用电子对，每一个碳原子都是各拿出四个电子组成共用电子对，所以它们仍然都有自己的化合价：氢 1 价，氧 2 价，碳 4 价。

② 在一种元素的原子跟电负性值相差悬殊的两种元素的原子组成的三元化合物中，氧化数与化合价也不相同。比如，在一氯甲烷（CH_3Cl）分子中，对于碳原子来说，三个氢原子各有一个价电子靠近自己，形成三个负电荷；本身有一个价电子远离自己靠近氯原子形成一个正电荷，正负电荷的代数和为－2，所以碳在该分子中的氧化数为－2。而在三氯甲烷（$CHCl_3$）分子中，碳因有一个氢电子靠近自己，形成一个负电荷；本身又因有三个电子远离自己靠近氯原子，形成了三个正电荷，正负电荷的代数和为＋2，所以碳在该分子中的氧化数为＋2。但是，无论在一氯甲烷分子还是在三氯甲烷分子中，碳都是拿出四个电子去参与组成四条共价键，所以化合价始终为 4。而氯和氢的每个原子，都是在两种分子中各拿出一个价电子组成化学键，所以，二者的化合价都相同——始终为 1；但是氧化数却完全相反，氯为－1，氢为＋1。

6.9.2 氧化态的变化规律

（1）氧化态在同周期元素中的变化

各种元素的所在族，由于族序数多数都与价层电子数相同，所以最高值氧化数从左至右，一般都是随着原子序数的递增而增大，均与正副各八个族的族序数

相等，只有那些价层电子数大于族序数的少数副族元素和惰性十足的ⅧA族多数元素例外。某些元素的最高负值氧化数，在ⅣA族至ⅦA族成员中，等于族序数减8之差；但在ⅥB族至ⅧB族成员中，却有不少大于族序数减8之差；在ⅣB族和ⅤB族成员中，还小于族序数减8之差。

各种元素的氧化数多少，即化合价的变价范围大小，一般是随着族序数的递增而增多，但又有三处明显不同：一是主族元素由于成键电子都属于最外主层，氧化数一般都是不连续的，奇数族全是奇数，偶数族全是偶数，因此数量较少；副族元素的成键电子既有属于最外主层者，又有属于次外主层者，还有属于外数第三主层者，氧化数一般都是连续的（第4过渡系元素例外），因此数量较多。

二是在副族d区有3～7小族和8～12小族的差异。从左到右，前5个小族的氧化数随着价层电子的增多而增多，后5个小族的氧化数则多数随着价层电子的增多而减少，只有钌和锇例外。这是因为d区副族元素价层电子主要是充填$(n-1)$d轨道，它的5条轨道共容纳10个电子。3～7小族充填到d亚层轨道上的电子均为“单身”电子，很容易跟其他原子的单身电子在化合物中成键，所以随着价层电子的逐渐增多，氧化数也逐渐增多；8～12小族充填到d亚层轨道的电子都成了“新婚燕尔”的成对电子，而在化学反应时，是绝对不允许犯“重婚罪”的，若必须让其中的一个电子参与成键，就得额外施加一份“棒打鸳鸯”的无情能量，首先把它们强行拆开——激发成两个单身电子，然后才能再去跟其他元素的电子在化合物中成键。在多数情况下，这都是一种很难办到的事情，所以随着价层电子的逐渐增多，氧化数反而逐渐减少。

三是在副族d区还有最高氧化数等于族序数的元素与最高氧化数大于族序数的元素之差异。这是因为，d区虽然是按d轨道上能充填10个电子安排的10个小族，但因最高氧化数止于8，而ⅠB族和ⅡB族又安排在最后，所以，ⅢB族至ⅦB族和ⅧB族的第1纵行，它们的最高氧化数绝大多数都等于族序数，仅铁元素一个例外；ⅧB族第2、第3纵行，它们的最高氧化数都小于族序数；ⅠB族、ⅡB族，它们的最高氧化数大多数都大于族序数，只有锌、镉例外。

由于类似的原因，f区元素尤其是锕系元素，也大致符合d区规律，尤其是与ⅠB族和ⅡB族更相似。

（2）氧化态在同族元素中的变化

在同一族中虽然各元素的价层电子数完全相同、价电子构型也大多数相同，但从上到下，无论是每一个成员的氧化数多少，还是最高氧化数或最低氧化数的正负值大小，除了ⅠA族、ⅡA族和d区的ⅢB族元素，再没有一个族的成员以上几项完全相同。但就比较大的区别而言，主要表现在主副族的不同。在主族中，p区由于惰性电子对效应，致使ⅢA族至ⅤA族元素从上到下，高氧化态的稳定性渐弱，低氧化态的稳定性渐强。在副族中，d区由于镧系收缩效应，致使

同族元素从上到下，高氧化态稳定性渐强，低氧化态稳定性渐弱。

另外，在主族还有氢、氮、氧、氟 4 种比较特殊的元素，它们都与所在族的其他元素差别很大：

氢元素的价层电子构型为 $1s^1$，氧化数似应与只有＋1 的ⅠA 族元素相同，可是它的氧化数除了＋1，还有－1。这不仅因为它在第一周期的最外电子主层中，像卤素元素一样只差 1 个电子就满员，而且还因为它既没有内层电子对核电荷的屏蔽作用，又没有内层电子对价层电子的排斥作用，原子半径出奇的小——仅为同周期相邻元素氦原子半径的不足 30.41%，小于本族（按价层电子构型）相邻元素锂原子半径的 30.164%，电负性之大却是锂的 210%，有效电荷比碱金属大出许多，使得氢在化学反应中具备了获得活泼金属元素 1 个电子的能力。所以氢的氧化数既有＋1，又有－1。

氮是ⅤA 族打头的元素，正氧化数有＋1、＋2、＋3、＋4、＋5，负氧化数有－3、－2、－1，全是连续的；而族内其他元素，正氧化数有 2～3 个，负氧化数有 1～2 个，而且，除磷元素的－3、－2 外，其余全是不连续的。至于氮为什么特殊，也应该与它的原子半径过小有关。

氧是ⅥA 族的打头元素，族内其他非金属元素都是具有 3 个正值氧化数＋2、＋4、＋6 和一个负值氧化数－2。而氧却是具有两个正值的氧化数＋2 和＋1；它的负值氧化数不仅有－2，还有－1 和－1/2。氧之所以与族内其他成员不同，原因有二。一是它的电负性较大，仅次于氟，只有与氟化合时才表现出正氧化态：它的一个原子跟一个氟原子化合时为＋1，跟两个氟原子化合时为＋2。二是氧在过氧化物中都表现出－1 的氧化态；在超氧化物中都表现出－1/2 的氧化态。而族内其他非金属元素，氧化数均无＋1、－1 和－1/2。

氟的特殊性非常明显，因为它的电负性最大。在化学反应中，只有它可以吸引其他元素的价电子，而其他任何元素也不能吸引它的价电子。所以，氟的氧化数只有一个－1；而其他卤素的氧化数，不仅具有一个－1，还分别有＋1、＋3、＋5、＋7 或＋1、＋5、＋7。

各种元素的氧化态见表 6-7。

6.10 元素单质的酸碱性在周期表中的变化规律

6.10.1 单质的酸碱性及其对应的元素

单质的酸碱性是以由同一种元素组成的物质，是否溶于酸和碱来划分的。那些只溶于酸的元素，单质具有碱性；那些只溶于碱的元素，单质具有酸性；那些既溶于酸又溶于碱的元素，单质具有两性。碱性元素都是一些价层电子很少、原子半径很大、金属性和还原性很强、电负性很小、标准电极势负值很大的活泼金

表 6-7 各种元素的氧化态

（单质氧化态均为0，未列入；带下划线者为常见氧化态）

周期＼族	1 ⅠA	2 ⅡA	3 ⅢB	4 ⅣB	5 ⅤB	6 ⅥB	7 ⅦB	8 Ⅷ B	9 Ⅷ B	10 Ⅷ B	11 ⅠB	12 ⅡB	13 ⅢA	14 ⅣA	15 ⅤA	16 ⅥA	17 ⅦA	18 ⅧA
1									1 H 氢 -1,+1									2 He 氦
2	3 Li 锂 +1	4 Be 铍 +2											5 B 硼 +3	6 C 碳 -4,+2,+4	7 N 氮 -3,±2,±1, +3,+4,+5	8 O 氧 -2,-1/2, ±1,+2	9 F 氟 -1	10 Ne 氖
3	11 Na 钠 +1	12 Mg 镁 +2											13 Al 铝 +3	14 Si 硅 -4,+2,+4	15 P 磷 -3,-2,+1, +3,+5	16 S 硫 -2,+2, +4,+6	17 Cl 氯 -1,+1,+3, +5,+7	18 Ar 氩
4	19 K 钾 +1	20 Ca 钙 +2	21 Sc 钪 +3	22 Ti 钛 -1,0,+2, +3,+4	23 V 钒 ±1,0,+2, +3,+4,+5	24 Cr 铬 -3,0,±1,±2, +3,+4,+5,+6	25 Mn 锰 -2,0,±1,+2,± 3,+4,+5,+6,+7	26 Fe 铁 -2,0,±1,+2, +3,+4,+5,+6	27 Co 钴 0,±1,+2, +3,+4,+5	28 Ni 镍 0,±1,+2, +3,+4	29 Cu 铜 +1,+2, +3,+4	30 Zn 锌 +1,+2	31 Ga 镓 +1,+3	32 Ge 锗 +2,+4	33 As 砷 -3,+3,+5	34 Se 硒 -2,+2, +4,+6	35 Br 溴 -1,+1,+3, +5,+7	36 Kr 氪 +2,+4
5	37 Rb 铷 +1	38 Sr 锶 +2	39 Y 钇 +3	40 Zr 锆 +1,+2, +3,+4	41 Nb 铌 0,±1,+2, +3,+4,+5	42 Mo 钼 0,±1,±2, +3,+4,+5,+6	43 Tc 锝 ±1,0,+2,+3, +4,+5,+6,+7	44 Ru 钌 0,+1,±2,+3, +4,+5,+6,+7,+8	45 Rh 铑 ±1,0,+2, +3,+4,+5,+6	46 Pd 钯 0,+1,+2, +3,+4	47 Ag 银 +1,+2, +3	48 Cd 镉 +1,+2	49 In 铟 +1,+3	50 Sn 锡 +2,+4	51 Sb 锑 -3,+3,+5	52 Te 碲 -2,+2, +4,+6	53 I 碘 -1,+1,+3, +5,+7	54 Xe 氙 +2,+4,+6, +8
6	55 Cs 铯 +1	56 Ba 钡 +2	★ 57–70 71 Lu 镥 +3	72 Hf 铪 +1,+2, +3,+4	73 Ta 钽 0,±1,+2, +3,+4,+5	74 W 钨 0,±1,±2, +3,+4,+5,+6	75 Re 铼 ±1,0,+2,+3, +4,+5,+6,+7	76 Os 锇 0,+1,+2,+3, +4,+5,+6,+7,+8	77 Ir 铱 ±1,0,+2, +3,+4,+5,+6	78 Pt 铂 0,+2,+3, +4,+5,+6	79 Au 金 +1,+2, +3,+5	80 Hg 汞 +1,+2,+3	81 Ti 铊 +1,+3	82 Pb 铅 +2,+4	83 Bi 铋 -3,+3,+5	84 Po 钋 ±2,+3, +4,+6	85 At 砹 ±1,+5,+7	86 Rn 氡 +2
7	87 Fr 钫 +1	88 Ra 镭 +2	☆ 89–102 103 Lr 铹 +3	104 Rf 𬬻 +4	105 Db 𬭊 +5	106 Sg 𬭳 +4，+6	107 Bn 𬭛 +5,+6,+7	108 Hs 𬭶 +4,+6,+8	109 Mt 鿏 +4，+6	110 Ds 𫟼 +4，+6	111 Rg 𬬭 +3,+5	112 Uub +2,+4	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uun	117 —	118 Uuo

★ 镧系	57 La 镧 +3	58 Ce 铈 +2,+3,+4	59 Pr 镨 +3,+4	60 Nd 钕 +2,+3,+4	61 Pm 钷 +3	62 Sm 钐 +2,+3	63 Eu 铕 +2,+3	64 Gd 钆 +3	65 Tb 铽 +3,+4	66 Dy 镝 +3,+4	67 Ho 钬 +3	68 Er 铒 +3	69 Tm 铥 +2,+3	70 Yb 镱 +2,+3
☆ 锕系	89 Ac 锕 +3	90 Th 钍 +3,+4	91 Pa 镤 +3,+4,+5	92 U 铀 +2,+3,+4, +5,+6	93 Np 镎 +3,+4,+5, +6,+7	94 Pu 钚 +3,+4,+5, +6,+7	95 Am 镅 +2,+3,+4, +5,+6	96 Cm 锔 +3,+4	97 Bk 锫 +3,+4	98 Cf 锎 +2,+3,+4	99 Es 锿 +2,+3	100 Fm 镄 +2,+3	101 Md 钔 +2,+3	102 No 锘 +2,+3

属元素，包括 s 区金属（铍除外）、f 区金属（钍除外）、ⅢB 族金属以及 p 区的铊和钋。酸性元素都是一些价层电子较多、原子半径很小或较小、非金属性和氧化性很强、电负性很大，并离开 p 区阶梯线的非金属元素，包括全部卤素和氧、氮、磷、硒、碳。两性元素都是那些中等活泼和不太活泼的金属元素，还有那些邻接 p 区阶梯线的非金属元素，前者包括铊、钋以外的 p 区金属、ⅢB 族以外的 d 区金属以及 s 区的铍和 f 区的钍，后者包括硼、硅、砷、碲、硫等非金属元素。但也有些专家指出：虽然锌、铝、硅、硫都能分别与硝酸及氢氧化钠反应，但却皆非两性元素。

6.10.2 单质酸碱性的变化规律

同一周期的元素从左到右，从总体上讲都是一种碱性渐弱、酸性渐强的趋势，到卤素酸性达到最强。但因周期有长短之别，各性元素有多少之分和层次的不同，所以差别较大。特短周期元素无所谓酸碱的变化；短周期碱性元素和两性元素都少，酸性元素较多（但第三周期少），可显示出酸性由弱到强的过渡；长周期碱性元素较少，酸性元素更少，两性元素较多，可显示出由两性偏碱，向两性变酸的过渡；特长周期酸性元素最少，两性元素与长周期类同，而它们因包括镧锕二系碱性元素最多，可显示出从强碱性经过中碱性向弱碱性的过渡。

同一小族中的元素因所在区的不同，其成员有全是金属、全是非金属以及既有金属、又有非金属还有半金属之分，从上到下没有一种能够统括全体的规律性。在大多数都是活泼金属的 s 区和 d 区的ⅢB 族，都是碱性由弱到强；d 区的其余小族和 p 区的硼族（铊除外），基本上都是由两性偏酸逐渐变成两性偏碱；碳族、氮族和氧族（钋除外）基本上都是由酸性经两性偏酸向两性偏碱变化，而卤素和稀有气体元素则是酸性由强变弱。

6.11 元素单质的晶体类型在周期表中的变化规律

6.11.1 单质晶体类型及其对物理性质的决定作用

晶体就是具有规则几何形状的固体。它是由液体向固体凝结过程中自发形成的对称的多面体。根据组成粒子之间的结合力不同，分为金属晶体、原子晶体、分子晶体和混合晶体四大类型。自然界中有一种普适的规律——物质结构决定物质性质。价层电子结构主要决定了元素的化学性质，而晶体结构则主要决定了元素的物理性质。

金属晶体是由金属原子、金属阳离子和自由电子，通过静电引力作用的金属键结合而成的晶体。它是一种等径圆球式密集堆积。这种晶体结构形式决定了有关元素单质的一些共同物理性质：都具有程度不同的导电性、传热性、延展性和

光电效应，一般不溶于溶剂。不过它们的熔点相差悬殊：钨高达3800℃，铯为28.4℃，汞则至－38.87℃。而且莫氏硬度也差别很大：铬高达9.0，铯低至0.2，而汞在常温下则柔软似水。

原子晶体是原子之间以静电引力作用的共价键结合而成的三维空间的网状结构晶体。又叫大分子晶体，因为其中不存在孤立的单个的小分子，每一块原子晶体都是一个紧密相连的大分子。这种晶体结构形式决定了有关元素单质的一些共同物理性质：硬度大、熔点高、无延展性、难溶于常见溶剂、传热性能差。不过，在导电性能方面差别较大，有绝缘体、半导体和导体之分。

分子晶体是分子之间通过分子间力（也叫范德华力）结合在一起的晶体。由于分子间力的作用力远小于金属键和共价键的作用力，所以这种晶体结构形式决定了有关元素单质的一些共同物理性质：硬度小、熔点低、易挥发、传热性差、无导电性、溶于非极性溶剂。

混合晶体是因为它是由两种一大一小的作用力共同构成的晶体，还因其是由原子晶体向分子晶体的过渡类型，又称过渡型晶体，并有层状结构晶体和链状结构晶体两种亚型之分。层状结构晶体是由原子晶体向分子晶体过渡的第一种混合类型，与原子晶体比较接近。它首先是把相邻分子以共价键构成平面的网状结构，然后又以分子间力把相邻的网状平面结合成层状结构。链状结构晶体是由原子晶体向分子晶体过渡的第二种混合晶体，与分子晶体比较接近。它首先是用共价键把原子结合成双原子分子或多原子分子，然后再以分子间力把这些分子组成链状结构。由于这两种晶体亚型都是从原子晶体向分子晶体的过渡，所以它们的性质也大致介于原子晶体和分子晶体之间，只是有所偏重而已。

6.11.2 单质晶体类型的变化规律

单质晶体的类型在周期表上，除氢以外，s区、d区和f区都是金属元素，而且全是清一色的金属晶体；所以，只要知道了具有多种变化的p区元素的晶体类型（见表6-8），就等于通晓了所有元素的晶体类型，而且再由晶体类型的变化推知物理性质的变化。

由表6-8可见，除了极短周期没有变化，其余周期从左至右，基本上都是从金属晶体开始，经过原子晶体和混合晶体后结束于分子晶体；只有第六周期出现了两个例外——不仅缺少原子晶体，而且金属晶体两度出现。在同一小族中从上到下，s区、d区和f区的小族全是金属晶体；p区各族没有统一的规律性，ⅢA族除打头的硼是原子晶体外，其余元素也全是金属晶体；ⅣA族除了最后一个元素是金属晶体外，其余元素基本上都是原子晶体；ⅦA族则除了最后一个元素是金属晶体外，其余成员全是分子晶体；ⅧA族元素则全是分子晶体；ⅤA族和ⅥA族都是开始于分子晶体，经过两种混合晶型的过渡，皆结束于金属晶体或近于金属晶体。

表 6-8　p 区天然元素和氢的晶体类型

晶体类型 族 / 周期	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	ⅧA
一					氢 H_2 分子晶体	氦 He 分子晶体
二	硼 B 原子晶体	碳 C 金刚石为原子晶体 石墨为层状结构晶体 球碳为分子晶体	氮 N_2 分子晶体	氧 O_2 分子晶体	氟 F_2 分子晶体	氖 Ne 分子晶体
三	铝 Al 金属晶体	硅 Si 原子晶体	磷 P 白磷为分子晶体 黑磷为层状结构晶体	硫 S 斜方硫、单斜硫为分子晶体 弹性硫为链状结构晶体	氯 Cl_2 分子晶体	氩 Ar 分子晶体
四	镓 Ga 金属晶体	锗 Ge 原子晶体	砷 As 黑砷为分子晶体 灰砷为层状结构晶体	硒 Se 红硒为分子晶体 灰硒为链状结构晶体	溴 Br_2 分子晶体	氪 Kr 分子晶体
五	铟 In 金属晶体	锡 Sn 灰锡为原子晶体 白锡为金属晶体	锑 Sb 黑锑为分子晶体 灰锑为层状结构晶体	碲 Te 灰碲为链状结构晶体	碘 I_2 分子晶体	氙 Xe 分子晶体
六	铊 Tl 金属晶体	铅 Pb 金属晶体	铋 Bi 层状结构晶体 （近于金属晶体）	钋 Po 金属晶体	砹 At 金属晶体 （具有某些金属性）	氡 Rn 分子晶体

第7章 元素周期表的指导作用

Chapter 7

毛泽东在《实践论》中曾经指出："马克思主义哲学十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律的认识，去能动地改造世界"。人们完善了元素周期表并深刻地认识到元素周期律之后，洞察了元素之间的必然联系，特别是揭示了原子的电子结构与理化性质的关系，又发现了放射性元素的衰变规律后，使人们对化学这门学问认识得更深刻、更全面，从而提高了对化学研究的前瞻性，并发现元素周期表具有多方面的指导作用。

7.1 预言未知元素及其性质

利用元素周期表预言未知元素的性质，并指导了元素的发现者，最负盛名的有两例。

7.1.1 门捷列夫的预言与证实

1871年，门捷列夫在制定第一张双族式短周期表时，首先给出了当时已经知道的63种元素（包括复合元素镨）的相对原子质量，然后按由小到大的顺序将它们依次排列。他把性质相似的元素排在一个纵行称为族，共分为Ⅷ族；又根据各族元素的多少不同，上下参差不齐地排出12个横行，当时称之为列。但他很快发现，某些左右相邻元素的原子量差值，比起正常差值2～3来大得太多，便意识到这中间一定还有适量的未知元素存在。于是他就在整个表中为这些未知元素留出了位置，并用一个短横作为代表符号。更值得一提的是，他对称之为"类硼"、"类铝"、"类硅"和"类锰"的4种未知元素，不仅在短横后面标明它们的原子量等于多少，还在当年发表的《元素的自然体系（指他制作的元素周期表）和运用它指明某些元素的性质》论文中，预言了这4种未知元素的化学性质，甚至还预言了"类铝"的发现方法。

在周期表中，为未知元素留出适当位置虽然不是门捷列夫首开先河，但他同时又说明了这些元素应该具有的性质，这却是绝无仅有的。因此，该论文刚一发

表，便立即掀起了一场轩然大波，很多业内人士都不以为然，甚至连一些科学家都报之以冷嘲热讽。可是，就在门捷列夫做出预言后第4年，法国化学家布瓦博得朗（P. E. L. de Boisbaudran，1838—1912）就用门捷列夫预言的光谱分析法发现了“类铝”，命名为镓；第8年，瑞典化学家尼尔松（L. E. Nilson，1840—1899）发现了“类硼”，命名为钪；第15年，德国化学家温克列尔（C. A. Winkler，1838—1904）发现了“类硅”，命名为锗。而且这3种元素被发现时测定的多种化学性质，都跟门捷列夫预言的性质吻合得很好，个别地方甚至是预言比最初的测定还正确。至于“类锰”迟迟未发现，是因为它是放射性元素，而且半衰期很短，地壳丰度很低（7×10^{-4}克/吨），当时在自然界很难发现，必须人工制造才能得到。

7.1.2 拉姆塞的预言与证实

1894年，英国化学家拉姆塞从空气中发现氩后，经过认真研究其性质特点，认为它与绝大多数已知元素均不相同，而跟26年前从太阳上发现的氦非常相似。于是他根据化学元素周期律得出结论：“还应该有几种与氦和氩性质相似的元素存在，它们在周期表里共同组成一个族”。

1896年，他在《大气的气体》一书中不仅给出了三种未知元素的原子量——在氦与氩之间的未知元素为20，氩后面两个未知元素依次为82和129，而且预言，它们的性质与氦和氩一样都是极不活泼的气体。此后，他根据周期律指示的方向进行持续不懈的探索，少走了许多弯路，在不到三年的时间里，就连续地发现了氖、氪、氙三种稀有气体元素，其原子量和性质都跟他的预言符合得很好。

7.2 指导新元素的发现

利用周期表指导新元素的发现，有两个最突出的事例。

7.2.1 指导72号元素的发现

1913年，英国科学家莫斯莱（H. Mosley，1887—1915）在研究各种元素原子的特征X射线时，发现在56号元素钡和73号元素钽之间，应该有16种未知元素存在。可是到1907年止，人们才发现了其中的14种稀土元素，虽然后来又在稀土矿物中披沙拣金式的苦苦寻找了18年，却依然没有找到61号元素和72号元素的踪影。

在原子的核外电子排布规律被揭示后，丹麦科学家玻尔（N. H. D. Bohr，1885—1962）根据价层电子结构中f亚层共有7条原子轨道，最多可容纳14个电子，于是在1922年明确指出：镧系元素只能是14个成员，即从57号镧开始，

到 70 号元素镱结束。轮到 71 号元素镥，第 6 周期元素就应该正式开始充填次外主层上的 d 轨道电子，成为本周期进入 d 区的第一个元素。它跟钪和钇一样，都应该归属于ⅢB 族，同属于稀土元素。这样，72 号元素显然就应该归属于ⅣB 族，与钛和锆同处于一个纵行内。

同族元素的化学性质相似，而且很容易共生在一起的规律，在原子半径非常接近的第二过渡系和第三过渡系元素中应表现得更加突出，这一切都告诉人们，72 号元素再也不能从稀土矿物中去寻找，而应该从锆或钛的矿物中去探索。1923 年，当时与玻尔一起工作的瑞典籍匈牙利化学家海弗西（G. C. Von Hevery，1885—1966）与荷兰物理学家科斯特（D. Coster，1889—1950）按照这条思路，首先对多种含锆矿石进行特征 X 射线的光谱分析，果然马到成功地发现了 72 号元素。为了纪念该元素的发现地——丹麦首都哥本哈根，它被命名为铪。

7.2.2 指导 87 号元素的发现

在 19 世纪末的新元素发现过程中，人们已知 86 号元素氡和 88 号元素镭都是放射性元素，而 87 号元素尚未发现。它处于二者之间，根据同周期元素性质的递变规律，它也应该是放射性元素。而且，放射性元素的衰变规律又告诉人们，凡是母核进行 α 衰变放出一个氦原子核后，它的子核就变成一种比母核质量数减 4、质子数少 2 的较轻元素。既然 87 号元素在自然界中很难找到，大概是它的原生物质已经衰变光了，现有的极少量再生物质很可能就蕴藏在质子数比它大 2——原子序数为 89 的锕元素的衰变产物中。

法国女科学家玛格丽特·佩雷（M. C. Perey，1909—1975）就是沿着这条思路勇敢顽强地进行探索，经过艰苦、细致的多次试验，果然于 1939 年从锕-227 的衰变产物中分离出了 87 号元素。为了纪念自己的祖国法兰西，她特意把它命名为钫。

7.3 指导寻找稀有矿产

指导寻找稀有矿产，遵循的是一条物以类聚的原理。因为在周期表中，无论哪一个元素，一般都是与同族元素的性质相似（不少元素也与对角关系的邻居性质相似），与同周期比邻的元素性质相近。所以，在很难找到一种很有价值的稀有元素时，就到它上下左右的附近邻居中，选择地壳丰度比较大或分布比较集中的元素的矿床，作为它的共生矿床去寻找，结果往往会给人以惊喜。

7.3.1 指导寻找钽和铂

钽是理想的亲生物金属，硬度高而又有可塑性，能够制成各种形状，抽成极细的丝，而且耐腐蚀性很强。医疗上常用它来封闭颅骨裂纹，缝合断裂的神经和

血管，愈合后不必拆线；用它制作的人造骨骼，不管长短粗细，均能与肌肉毫无抗异地生长在一起。

可是，虽然钽在医疗上需要量很大，然而它却是一种非常稀有的金属，其地壳丰度仅为百万分之二，而且在自然界又无单质存在，很难找到它。于是人们首先选择地壳丰度比它大10倍的同族邻居铌元素矿床，其次选择地壳丰度虽少、但在我国却比较丰富的同周期邻居钨元素矿床，作为它的共生矿床去寻找。结果，在铌铁矿和白钨矿、黑钨矿中都找到了钽这种能够救死扶伤的元素。

铂被称为白金，价格比黄金还贵，这是因为它的用途广泛，尤其是在制造高级计算机的电路上供不应求，在制作精密仪器的部件上也十分抢手。可是，铂的地壳丰度仅为十亿分之一。虽然铂系还有5个元素，但地壳丰度比它更低，而它下面的邻居110号元素鐽是人造元素，因此，不能从铂系两个邻居的矿物中去找它，只能从它的右邻居金元素的矿床中去寻找。结果，在世界上最著名的三大金矿——南美的哥伦比亚金矿、非洲的阿扎尼亚金矿和欧亚大陆分界处的乌拉尔金矿中，都发现共生着大量的铂，不仅有颗粒状的单质，还有重量上千克乃至几千克的金属块。

7.3.2 指导寻找75号元素铼

1925年，德国化学家诺达克（W. Noddack，1893—1960）和塔克（I. E. Tacke）这一对恋人首先宣布，他们从共同提取的铌铁矿中发现了75号元素，并以德国莱茵省将之命名为铼。但是，由于铼的地壳丰度极低，当时再也没有其他人能够重复这一试验结果，因此他们的发现未能立即得到公认。

不过，这只是一个有待时间证明的问题。很快，就有一些科学家根据同族元素性质相似，从而总爱共生在一起的客观规律，纷纷着手到与75号元素同族的锰矿床中去寻找。结果，英国科学家劳林（F. H. Loring）和德鲁斯（J. G. F. Druce）二人利用特征X射线分析，果然从锰矿中发现了铼；前捷克斯洛伐克化学家多列杰斯克（V. Dolejsek）与赫依罗夫斯基（J. Heyrovsky，1890—1967）二人利用极谱分析法，同样也从锰矿中发现了铼。但是因为铼的地壳丰度只有一百亿分之四，就是在锰矿中的含量也非常低，所以，当时谁也没有提取出铼的单质。直到1928年，已经结为夫妇的诺达克和塔克，才从600千克辉钼矿（对角关系）中分离出1克铼。

7.4 指导化合物的分类

各种元素原子的价层电子结构，决定了它们在元素周期表中的位置，也决定了它们的金属性和非金属性的强弱、电负性和电离能的大小，还决定了它们氧化态的多少和高低。根据这些化学性质，可以对各个区段的元素进行化合物分类。

这里仅从涉及面最广、门捷列夫在周期表上标出分子通式最早的氢化物和氧化物为例，给以简要介绍。

7.4.1 氢化物的分类

真正意义上的氢化物，是分子中含有 H^- 离子的二元化合物，即氢与比它电负性小的元素形成的化合物。这里说的氢化物是一种泛指，包括与稀有气体以外元素形成的所有二元化合物。根据各种元素在周期表上的位置不同，价层电子构型有别和电负性大小的差异，因而与氢化合的键型各不相同，共分为三类。

(1) 离子型氢化物

铍、镁以外的 s 区元素，在同一周期中，由于原子半径和标准电极势负值最大，电负性和电离能最低，金属性和还原性最强，所以在氢与它们化合时，不同原子间用离子键连接，形成离子型氢化物。常温下以白色离子晶体存在，熔融状态下能导电，并在阳极上放出氢气。性质类似于盐，故又称类盐氢化物。与水能发生剧烈反应，放出氢气。

(2) 共价型氢化物

铟、铊以外的 p 区元素无论是金属还是非金属，由于原子半径较小，电负性和电离能较大，所以在氢与它们化合时，不同原子间都是用共价键连接形成共价型氢化物。熔点和沸点较高，除水（H_2O）和铋（BiH_3）为易挥发性液体，其余皆呈气体状态存在。又因它们处于固态时全为分子晶体，故又称分子型氢化物。

(3) 过渡型氢化物

d 区、f 区的金属元素价层电子，由于既有最外主层成员，又有次外主层或外数第三主层成员，都具有程度不同的吸附气体原子的能力，所以在氢与它们化合时，形成的氢化物不太规范。它们既像合金一样组成不定，含氢量随温度、压力等外界条件的变化而浮动，又像各种气体溶解在水中那样，也是随温度和压力的不同多少不定，所以，有的是形成整比氢化物，有的是形成非整比氢化物，比如前者有 NiH、CrH_2，后者有 $VH_{0.56}$、$CeH_{2.69}$。还因为氢元素充填在金属原子之间，它们仍保留金属的一些理化性质：具有金属外形、金属光泽和传热、导电性，所以，既被称为间充型氢化物，又被称为金属型氢化物。又因其成员绝大多数都是过渡元素和内过渡元素，其氢化物类型又介于离子型氢化物与共价型氢化物之间，同样属于过渡性质，所以还叫过渡型氢化物。铍、镁、铟、铊 4 种元素的氢化物，也属这种过渡型。

7.4.2 氧化物的分类

氧化物是指除氦、氖、氩、氟以外，氧跟其余所有元素形成的二元化合物。之所以把以上 4 种元素除外，是因为至今还未发现氦、氖、氩的化合能力，而氟

则因比氧电负性大，二者形成的化合物叫氟化物。因为各种元素在周期表中的位置不同，价层电子构型各异，不仅有金属和非金属之分，而且金属性与非金属性也有强弱之别，氧化物若按键型分类，也可以像氢化物那样分为离子型、共价型和过渡型三类，但是根据氧化物特点，一般都是按其酸碱性的程度和有无分为以下四类。

（1）碱性氧化物

碱性氧化物是指那些能与酸反应生成盐和水的金属氧化物。从元素组成上看比较简单，这些与氧化合的元素都是一些低氧化态（1～3）的金属。而且参与化合的元素原子半径越大，金属性越强，电负性越小，氧化态越低，碱性越强；反之，碱性越弱。因此，除铍以外的 s 区活泼金属的正常氧化物，都是强碱性氧化物；f 区元素（钍除外）、ⅢB 族元素以及 p 区的铊和钋，这些比较活泼的金属形成的氧化物，都是弱碱性氧化物。

（2）酸性氧化物

酸性氧化物是指那些与碱反应生成盐和水的氧化物。因为参与化合的元素原子半径越小，电负性越大，非金属性越强，氧化态越高，酸性越强；反之，酸性越弱。所以氢、氦、氟、氖、氩以外的非金属，d 区 5～8 小族高氧化态的金属，它们的代表氧化物（多数是氧化态与族序相同的氧化物）都是酸性氧化物。

（3）两性氧化物

两性氧化物是指那些既能与碱反应生成盐和水表现为酸性，又能与酸反应生成盐和水表现为碱性的氧化物。因为不活泼金属形成的中氧化态氧化物和氧化性较弱的非金属形成的低氧化态氧化物，一般都是两性氧化物。而且参与化合的元素金属性偏强，两性中的碱性便强些；参与化合元素的非金属性偏强，两性中的酸性便强些。所以，d 区ⅠB 族、ⅡB 族、ⅣB 族和ⅤB 族的不活泼金属以及锕系中的钍，又包括 p 区ⅢA 族和ⅣA 族的不活泼金属，还包括氢和 p 区ⅤA 到ⅦA 族中某些氧化性较弱的非金属，它们与氧反应均形成两性氧化物。

至于一氧化碳 CO 和一氧化氮 NO 这类既不能与酸反应生成盐和水，又不能与碱反应生成盐和水的中性氧化物，因其具有特殊性，不便在周期表上判断。

7.5 指导判断同类化合物的差别

根据元素的化学性质在周期表中的变化规律，既可对同一元素的几种同类化合物的差别进行判断，又可对同周期不同族元素或同族不同周期元素的同类化合物的差别进行判断，还可对不同周期不同族元素的同类化合物的差别进行判断，各举一例说明。

ⅦA 族的氟、氯、溴、碘 4 元素统称卤素，卤化氢是对它们与氢形成的二元化合物——HF、HCl、HBr、HI 的通称。4 种卤化氢虽然都是由共价键结合的

极性化合物，都是刺激性很强的无色气体，在空气中全能形成烟雾，人水均可化合成各自的无氧酸——氢氟酸、氢氯酸（通常称盐酸）、氢溴酸和氢碘酸，但因从上到下离子半径递增、电负性递减、非金属性渐弱，便知 4 种卤化氢的稳定性也是渐弱。

硫和氯是同周期不同族的元素，要判断它们氧化物的水化物——含氧酸的酸性谁强谁弱，首先要知道元素所生成的含氧酸的酸性强弱与它的非金属性强弱成正比，即元素的非金属性越强，它形成的含氧酸的酸性越强；反之，酸性越弱。然后根据非金属性在同周期元素中从左至右渐强的递变规律，由硫在左、氯在右，便可推断出：氯酸（$HClO_4$）比硫酸（H_2SO_4）的酸性强。

钠和钾是同族不同周期的元素，要判断它们形成的氢氧化物——碱的碱性谁强谁弱，首先要知道活泼金属元素所形成的碱的碱性强弱与它的金属性强弱成正比，即活泼金属的金属性越强，它所形成的碱的碱性越强；反之，碱性则越弱。然后根据金属性在同族元素中从上到下渐强的递变规律，由钠在上、钾在下，便可推断出：钾形成的碱（KOH）要比钠形成的碱（NaOH）碱性强。

磷和氧是不同周期又不同族的元素，要判断它们氢化物的稳定性谁强谁弱，首先明确氢的电负性为 2.1，然后根据氢化物中两元素电负性差值的大小与氢化物的稳定性强弱成正比——电负性差值越大，氢化物的稳定性越强；电负性差值越小，氢化物的稳定性越弱。再依照电负性大小在周期表中的变化规律——同周期元素从左至右渐大，同族元素从上到下渐小，首先找到与磷同族、与氧同周期的元素氮作为参照物，然后再由氧在氮之右、磷在氮之下，便可推断出：氧化氢（H_2O）比磷化氢（PH_3）的稳定性强。

7.6 指导寻找新材料

我国现代化建设突飞猛进，新上项目层出不穷，需要的新材料越来越多。为了高效快捷地满足需要，人们可以首先在周期表上去选择，也是同样遵循物以类聚的原理，因为在周期表上，同族元素的性质相似，同周期元素的性质相近；所以，在一定范围的元素，往往都具有一种或几种相近或相似的性质，这就为寻找各种新材料缩小了范围，并提供了线索，工作起来省时省力而又事半功倍。

比如，人们需要制造高效低毒的农药，就到周期表的右上角氟、氯、磷、硫、砷等元素中去挑选；对耐腐蚀金属材料，就到化学性质不活泼的铂系及其左侧邻居中去挖掘；对促进化学反应的各种催化剂，就到整个ⅧB族及其左右邻居中去寻找；对性能良好的半导体材料，就到 p 区金属与非金属阶梯分界线两侧的硅、锗、砷、锑、碲等元素中去寻找；对核聚变材料，就从原子量最轻的氢、氦、锂、铍等元素中去捕捉；对核裂变材料，就从重放射性元素钍、镤、铀、镎、钚中去筛选。

实际上，就连元素周期表本身在发展完善过程中，有些地方也是从成长中的元素周期表受到启示，又有所发现、有所前进的。比如惰性气体族的增设和锕系的建立都是如此，而且，元素周期表的指导作用也远非只此几项，本章所展现的只不过是冰山一角。形象点说：元素周期表就像一片广袤的原始森林，可供各行各业多方面选取的木材、药材和花果品种繁多而又数量巨大，只不过它们有的生长在比较显眼的地方，有的则深藏在榛莽之处，要想开发它、用好它，就必须先熟悉它。

参 考 文 献

[1] 田凤岐．元素周期律．北京：北京出版社，1979.
[2] 车云霞，申泮文．化学元素周期系．天津：南开大学出版社，1999.
[3] 刘少炽．原子结构与化学元素周期系．西安：陕西科学技术出版社，1986.
[4] 高胜利，赵瑞，朗惠．化学元素周期表．西北大学电子技术中心电脑制作，1996.
[5] 凌永乐．化学元素周期表的形成和发展．北京：科学出版社，1979.
[6] 戴安邦，沈孟长．元素周期表说明．上海：上海科学技术出版社，1981.
[7] 古国榜，谷云骊．无机化学．北京：化学工业出版社，1997.
[8] 谢少艾，陈云锦，舒谋海．元素化学简明教程．上海：上海交通大学出版社，2006.
[9] 陈义存，夏季生．自然科学手册．济南：山东人民出版社，1988.
[10] 蔡善钰．人造元素．上海：上海科学普及出版社，2006.